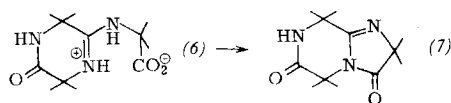
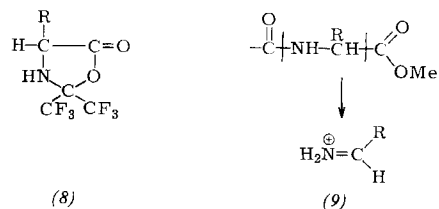


Diese Inkorporierung läßt sich auch zur Synthese von linearen Depsipeptiden heranziehen. Im Verlauf dieser Synthesen scheint wie in den Ergot-Alkaloiden die Cyclol-Struktur gesichert zu sein, während G. W. Kenner, Liverpool, für das erste Reaktionsprodukt des Oxazolons aus dem  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure-Tripeptid die im Vorjahr aufgestellte Cyclol-Struktur durch die eines Amidins (6) ersetzte, das durch Angriff der endständigen Aminogruppe auf die C=N-Doppelbindung des Oxazolons entsteht. Es spaltet dann Wasser zu dem Imidazol (7) ab.



Acht Referate hatten analytische Probleme der Peptidchemie zum Inhalt. B. Witkop, Bethesda, berichtete von der Weiterentwicklung chemischer Methoden zur Sequenzanalyse von Peptiden und Proteinen sowie ihrer Anwendung z. B. bei der Strukturermittlung des Gramicidin A, eines äußerst lipophilen Peptids. Zu den Aminosäure-Resten mit einer Doppelbindung in günstiger Position zur Peptidbindung gehört auch das Histidin; so gelang A. Patchornik, Rehovoth, die oxydative Spaltung von Histidyl-Peptidbindungen mit N-Bromsuccinimid in Eisessig-Wasser bei 65 % Ausbeute. E. Scoffone, Padua, schlug vor, die Sangersche Oxydation der Disulfid-Brücken mit Perameisensäure durch eine Ozonisierung in Essigsäure zu ersetzen. Neben hervorragenden Ausbeuten an Cysteinsäure und Methionin-sulfoxyd erhält man 70 % des Tryptophans im Peptid-Verband als Kynurenin, welches dann stabil gegen Totalhydrolyse mit Säure ist. Nachteilig ist die gleichzeitige Oxydation der Tyrosin-Seitenkette, die aber durch Zusatz von Phenol herabgesetzt werden kann. Synthetische Polypeptide (z. B. Bradykinin oder Angiotensin) eignen sich nach H. Zuber, Basel, wesentlich besser zur Reinheitsprüfung der in der analytischen Proteinchemie verwendeten Enzyme als die seither üblichen Aminosäurederivate. E. Lederer, Gif sur Yvette, schilderte die Strukturermittlung von Peptidolipiden und Peptidoglycolipiden, Naturstoffen bakteriellen Ursprungs, die aus Aminosäuren und Fettsäuren, bzw. zusätzlichen Zuckern bestehen. F. Weyand

empfahl die Anwendung der Gaschromatographie auf die analytischen Probleme des Peptidchemikers. Die durch Umsatz der Aminosäuren mit Hexafluoraceton in Dimethylformamid bei 100 °C erhältlichen Oxazolone (8) lassen sich so sehr rasch identifizieren. Durch Partialhydrolyse eines Polypeptids mit 6 N HCl in Eisessig entstehen Dipeptide, die nach Trifluoracetylierung und Veresterung im Gaschromatogramm durch Vergleich identifiziert werden können und Aufschluß über die ursprüngliche Sequenz geben. Ihre Charakterisierung ist auch durch Massenspektroskopie der Pyrolyseprodukte (9) möglich.



L. C. Craig, New York, besitzt in Cellulosemembranen mit wohldefinierter Porengröße ein Werkzeug, um die Molekülgestalt von Polypeptiden in Lösung zu untersuchen. Während bei den meisten Aminosäuren die Diffusionsgeschwindigkeit dem Molekulargewicht entspricht, diffundiert bei gleichem Molekulargewicht z. B. Lysin-Vasopressin 1,6 mal schneller als Oxytocin durch eine solche Membran. Auf Grund ähnlicher Messungen kann man auch für Proteine den Faltungszustand aus dem Diffusionsverhältnis gegenüber kleinen Ionen ermitteln. Es fällt dabei auf, daß das ACTH offenbar sehr viel Raum beansprucht, d. h. weitgehend entfaltet ist.

Die Tagung, bei der außerdem K. Medzihradsky, Budapest, über schrittweise Synthese von Polypeptiden ohne Isolierung der Zwischenprodukte, D. G. Smyth, London, über chemische Reaktionen von N-Äthylmaleinimid, R. Rocchi, Padua, über die Synthese von Peptiden aus der Sequenz der Ribonuclease und E. Bricas, Paris, über unsymmetrische Peptide der Diaminopimelinsäure sprachen, fand mit einem Referat von D. M. Theodoropoulos, Athen, über das Verhalten von synthetischen Phosphopeptiden bei der Gegenstromverteilung ihren Abschluß. [VB 752]

## Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.

Hauptversammlung vom 4. bis 7. Oktober 1963 in Baden-Baden

Aus den Vorträgen:

### Bestimmung des metallischen Zinks in Zinkstäuben und dünnen Zinkschichten

E. Eberius, Duisburg

Der ständig wachsende Bedarf an Zinkstaub bei steigenden Qualitätsansprüchen erfordert eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des meist zwischen 94 und 99 % liegenden wertbestimmenden Gehaltes an metallischem Zink. Die Brauchbarkeit der bisher üblichen Verfahren wurde an drei unterschiedlichen Zinkstäuben geprüft, deren Gehalt an metallischem Zink durch Präzisionsbestimmungen der nichtmetallischen Bestandteile ZnO, ZnCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (mit Karl-Fischer-Lösung) und des unlöslichen Rückstandes ermittelt worden war, sog. Differenzmethode. Aufgespritzte Zinkschichten verschiedener Zusammensetzung und unterschiedlicher korrosiver Beanspruchung von 60 bis 200  $\mu$  Dicke wurden ebenso untersucht.

Für die Zinkstaubanalyse erwies sich die Eisen(III)-ammoniumsulfat-Methode – unter Zusatz eines Acetatpuffers – als schnell und genau. Eisen(III)-ammoniumsulfat ohne

Puffer sowie Eisen(III)-sulfat mit und ohne Puffer geben geringe Unterwerte. Die Chromat-Methode gibt um 0,3 bis 0,8 %, die H<sub>2</sub>-Methode mit und ohne Kupfer um etwa 2 % zu niedrige Werte bei breiter Streuung.

Dagegen decken sich bei der Untersuchung von Zinkspritzschichten die Ergebnisse der H<sub>2</sub>-Methode mit Kupfer, unabhängig von der Schichtdicke, mit denen der Differenzmethode, während Chromat und Eisen(III)-ammoniumsulfat, abhängig von der Schichtdicke, Minderwerte von 3 bis 7 % liefern.

### Alkalische Drucklaugung sulfidischer Erze

G. Jangg, Wien (Österreich)

Versuche, bei denen sulfidische Erze mit alkalischen Lösungen unter Druck gelaugt wurden, ergaben, daß an Eisen gebundener Schwefel in Natriumsulfid übergeführt, an Ni, Cu, Pb und Zn gebundener dagegen nicht gelaugt wird. Kupferkies wird in Eisenoxyd und Kupfersulfid gespalten. Sulfosalzbildner gehen ausnahmslos in Lösung. Mitaufschluß von silicatischer Gangart kann durch Zugabe von Ca-Verbindungen zur Laugungslösung verhindert werden; gelöste Kie-

selsäure ist aus der alkalischen Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  fällbar. Bei optimal  $400^\circ\text{C}$  wird Pyrit in 2 h praktisch 100-proz. zersetzt. Die vollständige Laugung der Sulfosalzbildner gelingt schon unter wesentlich milderen Bedingungen; lediglich für die Lösung von Kassiterit sind ebenfalls  $400^\circ\text{C}$  erforderlich. Zur Gewinnung der sulfosalzbildenden Metalle wird am besten mit Natriumamalgam zementiert, wobei As und Sb als Metallpulver, V als Vanadium(IV)-hydroxyd fallen, während Sn vom Hg aufgenommen wird. Mo und W werden von Natriumamalgam nicht gefällt. Aus den Endlaugen wird dann Natriumsulfid durch Kristallisation entfernt. Die Mutterlaugen gehen in den Prozeß zurück.

Im Gegensatz zur oxydierenden Laugung nach *Forward* korrodiert beim reduzierenden Druckaufschluß das Autoklavmaterial nicht, sondern überzieht sich mit einer festhaftenden, duktilen Schicht von Eisensulfid.

Infolge der grobkristallinen Beschaffenheit der Laugenrückstände ist flotative Trennung der entstandenen Verbindungen (Eisenoxyd, Buntmetallsulfid) auch bei stark verwachsenem Einsatzmaterial möglich. Die alkalische Drucklaugung eröffnet daher neue, beachtenswerte Möglichkeiten, z.B. für die Entarsenierung von Erzen, die Verarbeitung von Erzen sulfosalzbildender Metalle und von wertlosen Flotations-Zwischenfraktionen.

### Dauerstandfeste Zink-Legierungen

P. Paschen, Stolberg/Rhl.

Das Anwendungsgebiet der im Normblatt DIN 1706 aufgeführten Zinksorten und der herkömmlichen Legierungen vom Typ Zn–Al und Zn–Cu ist beschränkt durch den bei Zink und Zink-Legierungen schon bei Raumtemperatur einsetzenden Kriechvorgang. Trotz guter mechanischer und sehr guter korrosionschemischer Eigenschaften war Zink bisher als Konstruktionswerkstoff nicht zu gebrauchen. Die Dauerstandfestigkeit von Feinzink beträgt nur  $1\text{ kg/mm}^2$  bei Begrenzung der bleibenden Verformung auf 1 % pro Jahr; für Hüttenzink gilt  $2\text{ kg/mm}^2$ . Bisher war es immer nur gelungen, höhere Dauerstandfestigkeiten auf Kosten der für die Verarbeitung wichtigsten Eigenschaft der Zink-Legierungen, der Duktilität, zu erzielen. Hochdauerstandfeste Legierungen waren hart und spröde und daher für Kaltformgebung oder nachfolgende Bearbeitung nicht geeignet.

Mit Zn–Cu–Ti-Legierungen (0,8–1,0 % Cu; 0,15–0,20 % Ti) erreicht man nun die sehr hohe Dauerstandfestigkeit von  $8\text{ kg/mm}^2$  für 1 % Verformung pro Jahr, wobei der Ti-Zusatz eine so außerordentliche Kornverfeinerung bewirkt, daß die

Legierungen vollständig duktil bleiben. Die Rekristallisationsgrenze (etwa  $300^\circ\text{C}$ ) liegt so hoch, daß bei der Verwendung von Stolberger-Titan-Zink im Bauwesen weder bei starker Sonneneinstrahlung noch bei verbindenden Lötarbeiten Grobkornbildung und Festigkeitsabfall eintreten können.

### Ein neues Zinkraffinationsverfahren

E. Pelzel, Stolberg/Rhl.

Die Hüttenzinksorten unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren Bleigehalt. Durch Seigerraffination knapp über dem Schmelzpunkt kann der Bleigehalt von Hüttenroh-zink nur auf den monotektischen Gehalt von 0,9 %, in der Praxis auf etwa 1 % Pb erniedrigt werden (Beginn der Mischungslücke). Niedrigere Pb-Gehalte werden in der stehenden Retorte (New Jersey) erhalten oder durch Mischen von Hüttenroh-zink mit Feinzink.

Zur Erniedrigung des Bleigehaltes von Hüttenroh-zink mit mehr als 1 % Pb wurde ein Seigerverfahren entwickelt [1], das auf dem Verhalten der einzelnen Phasen im System Zn–Pb–Na (oder gegebenenfalls Zn–Pb–K) beruht. Im System Zn–Na erstreckt sich bei  $565^\circ\text{C}$  eine Mischungslücke von 2,5 % Na auf die Na-Seite des Systems; Legierungen mit geringeren Na-Gehalten kristallisieren unter Ausscheidung von  $\text{NaZn}_{13}$  (2,63 % Na), das spezifisch leichter ist als flüssiges Zink. Bei 2,5 % Na beträgt die Löslichkeit der Schmelze für Blei 0,005 %. Die monotektische Konzentration im System Zn–Pb wird mit steigenden Na-Gehalten zu höheren Temperaturen und niedrigeren Pb-Gehalten verschoben. Das gleiche gilt für die stark ansteigende ternäre Mischungslücke. Pb–Na-Legierungen bilden homogene Schmelzen; den höchsten Schmelzpunkt ( $400^\circ\text{C}$ ) bei maximaler Bildungsaffinität im flüssigen Zustand besitzt die Konzentration  $\text{Na}_5\text{Pb}_2$ . Pb–Na-Legierungen mit mehr als 10 % Na sind bei  $450^\circ\text{C}$  spezifisch leichter als flüssiges Zink und feste  $\text{NaZn}_{13}$ -Kristalle. Eine auf  $530^\circ\text{C}$  erhitzte Schmelze mit z.B. 1,2 % Pb und 1 % Na scheidet beim Abkühlen eine flüssige Phase mit annähernd 70 % Pb, 20 % Na, 10 % Zn aus (Menge etwa 1,5 %), die von der übrigen Schmelze abgezogen werden kann (erste Schicht). Aus der Schmelze kristallisiert dann  $\text{NaZn}_{13}$  unter gleichzeitiger Hochseigerung (zweite Schicht). Die entbleite Restschmelze erhält dann 0,2 % Pb und 0,05 % Na (dritte Schicht). Der Na-Gehalt der dritten Schicht wird durch schmelzmetallurgische Reaktionen entfernt. Der Gesamtverbrauch an Natrium beträgt 0,4 bis 0,6 kg Na für 1 kg entferntes Blei.

[VB 756]

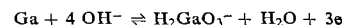
[1] DBP 1142704 (1. Aug. 1963), Stolberger Zink, Erf.: E. Pelzel.

## RUNDSCHAU

Als Xenondifluorid-Xenontetrafluorid-Additionsverbindung erkannten J. H. Burns, R. D. Ellison und H. A. Levy die früher als „dichtere  $\text{XeF}_4$ -Modifikation“ [1] bezeichnete kristalline Phase. Die Verbindung  $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$  läßt sich durch Kondensation von  $\text{XeF}_4$ -Dampf gewinnen, welcher offenbar  $\text{XeF}_2$  enthält. Das  $\text{XeF}_2$  kann infolge unvollständiger Reaktion zwischen Xe und  $\text{F}_2$  oder infolge teilweiser Zersetzung des  $\text{XeF}_4$  anwesend sein. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls (mittlerer Kristalldurchmesser 0,015 cm) ergab Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ , röntgenographische Dichte  $4,02\text{ g/cm}^3$ . Die Dimensionen der  $\text{XeF}_2$ - und der  $\text{XeF}_4$ -Moleküle sind innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen wie in den reinen Phasen. Auch die intermolekularen Abstände sind ähnlich wie in den reinen Phasen. Offenbar besteht zwischen den  $\text{XeF}_2$ - und den  $\text{XeF}_4$ -Molekülen der Additionsverbindung keine starke chemische Bindung. / J. phys. Chem. 67, 1569 (1963) / –Ko. [Rd 764]

[1] J. H. Burns, J. phys. Chem. 67, 536 (1963); vgl. Angew. Chem. 75, 736 (1963).

Flüssiges Gallium eignet sich nach D. Jahn und H. G. Plust als Anodenmaterial galvanischer Zellen:



(Normal-Redoxpotential =  $-1,22\text{ V}$ ). In 6 N NaOH können fast alle gängigen Kathodenmaterialien mit der Ga-Anode kombiniert werden. In primären Zellen verwendet man die Kombination Ga/6 N KOH/ $\text{O}_2$  an porösem Ag, welche bei  $80^\circ\text{C}$  bei 0,05–0,4 Amp/ $\text{cm}^2$  1,15–0,7 V liefert. Für sekundäre Zellen (Speicherung elektrischer Energie) empfiehlt sich die Anordnung Ga/6 N KOH/ $\text{NiO}$ , Ni (1,4 V bei 0,1 Amp/ $\text{cm}^2$ ). Vorteilhaft wirken sich das kleine Äquivalentgewicht, die hohe Korrosionsfestigkeit (hohe Wasserstoff-Überspannung) und die ausgezeichnete Reversibilität bei anodischem Lösen und kathodischem Abscheiden aus. Zellen für 10 kWh besitzen ein Leistungsgewicht von etwa 100 kg/kWh. Zellen unter 5 kWh konnten bisher noch nicht konstruiert werden; auch der hohe Preis des Galliums ist nachteilig. / Nature (London) 199, 806 (1963) / –Jg. [Rd 742]