

carbonsäure vorliegt. Die Lösungen der beiden aktiven Kristallisate zeigen Mutarotation, die nach 2 bis 3 Stunden zu einem konstanten Endwert führt. Auf Grund der Arbeiten von *Haworth* und *M.* über die Hydrolysegeschwindigkeit von Lactonen ist anzunehmen, daß die Mutarotation im vorliegenden Fall durch die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der freien Säure und ihrem δ -Lacton bedingt ist. Im Institut des Vortr. ist es *Erzleben* gelungen, beim oxydativen Abbau des Auxins mit Permanganat eine optisch aktive Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_{24}O_8$ zu erhalten. Aus strukturchemischen Überlegungen ist zu folgern, daß die beiden Carboxylgruppen dieser Verbindung bei der Oxydation neu entstanden sind. Bei der Oxydation von Dihydro-auxin mit Chromsäure entstand neben Oxalsäure ein neutral reagierendes Oxydationsprodukt der Formel $C_{13}H_{24}O$, in dem wahrscheinlich das der C_{13} -Säure entsprechende Ringketon vorliegt. Zusammenfassend läßt sich heute über die Konstitution des Auxins sagen, daß die drei Hydroxylgruppen in einem Bezirk von fünf Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, dem auch das Carboxyl angehört. Der Ring des Auxins ist nicht endständig, er enthält sehr wahrscheinlich die Doppelbindung, und an dieser muß der C_5 -Rest abzweigen.

Im Institut des Vortr. wird weiterhin an der Isolierung des Auxins aus pflanzlichen Ausgangsstoffen gearbeitet. Während die Versuche zur Darstellung aus Hefe noch im Gange sind, ist es kürzlich gelungen, aus einem Maiskeimöl des Handels nach etwa 300 000facher Anreicherung zwei aktive Kristallisate zu erhalten, von denen das eine nach allen Prüfungen identisch ist mit Auxin aus Harn. Das zweite Kristallisat stellt eine lactonisierbare, ungesättigte Säure von ungefähr gleicher physiologischer Wirksamkeit wie Auxin — jedoch mit einem um 13° niedrigerem Schmelzpunkt — dar. Vermutlich handelt es sich um ein Derivat des Auxins.

Bereits vor längerer Zeit sind vom Vortr. und kürzlich auch von *Maschmann* kleine Auxinmengen in menschlichen Carcinomen gefunden worden. Vortr. kann sich den weitgehenden Schlußfolgerungen von *Maschmann* nicht anschließen, um so weniger, als Auxin nach Versuchen von *A. Fischer* in Kopenhagen das Wachstum von Herzfibroblasten eher hemmt als fördert.

Wie bereits erwähnt, stellt die Wirksamkeit von 50 Milliarden Avena-Einheiten pro Gramm einen Mittelwert dar; die beobachteten Schwankungen der Wirksamkeit (zwischen 10 Milliarden und 100 Milliarden) sind nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen. Ein Zusammenhang mit den verschiedenen Faktoren der atmosphärischen Verhältnisse ließ sich nicht erkennen. Als jedoch die Wirksamkeit nicht allein in den Mittagestunden der Versuchstage, sondern im Laufe von Tagesperioden von Stunde zu Stunde untersucht wurde, zeigte sich eine überraschende Abhängigkeit von der Tageszeit. Es sind Wirksamkeitsunterschiede bis zu 600% festgestellt worden; in der Regel zeigte sich in den frühen Morgenstunden ein ausgeprägtes Maximum der Wirksamkeit. Als die Pflänzchen durch Zinkblech- oder Bleikassetten abgeschirmt wurden, lag die durchschnittliche Wirksamkeit des pflanzlichen Wachstoffs erheblich höher, und es traten viel geringere Schwankungen während der Tagesperiode auf. Im Gegensatz hierzu zeigten Pflänzchen, die sich in einem Bakelitgehäuse befanden, die gleichen Schwankungen in der Wirksamkeit, wie sie bei parallel laufenden Versuchen an den frei stehenden Pflänzchen beobachtet wurden. Bei diesen von *Haagen-Smit* durchgeführten Versuchen ist die Wachstumsreaktion im Laufe von 24 Stunden jeweils an etwa 1500 Pflänzchen geprüft worden. Bei den erfolgreichen „Schutz“-Versuchen mit Metallkassetten handelt es sich anscheinend um die Ausschaltung eines elektrischen Feldes. In orientierenden Versuchen wurde in der Tat beobachtet, daß die Wirksamkeit des Auxins durch elektrische Felder und Ionisatoren stark beeinflußt werden kann. —

Im Verlaufe der Diskussion, an der sich u. a. *Warburg*, *Schoeller*, *Heubner*, *Hartmann*, *Noack* und Vortr. beteiligten, kamen noch einige wesentliche Gesichtspunkte zur Sprache. Bei Pflanzen ist zwischen Wachstum durch Zellvermehrung und durch Zellstreckung zu unterscheiden. Auxin fördert wohl nur das letztere, vielleicht durch spezifische Beeinflussung der Zellmembranen. Hefe- sowie Gewebekulturen stellen für die Prüfung der Art des Auxineffektes keine optimalen Objekte dar, da man nur die Bilanz mehrerer antagonistischer Vorgänge mißt. Geeigneter erscheinen gewisse

Phytoflagellaten mit nur fünftägiger Wachstumsperiode. Die von *Euler* beobachtete zellvermehrnde Wirkung von Hafer-spitzensekret auf Hefekulturen dürfte von dem ebenfalls dort vorkommenden „Bios“ herrühren, das sich u. a. durch seine Unlöslichkeit in Äther von Auxin unterscheidet. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Wirkung von Follikelhormon auf das Blühen der Pflanzen und dem Auxineffekt ist zu sagen, daß Follikelhormon bei der Testreaktion an Haferkeimlingen unwirksam ist. Ob Auxin Einfluß auf das Blühen hat, wird im Institut des Vortr. geprüft werden. Die schwach positive Wirkung von Pepton-Präparaten könnte auf bakterielle Verunreinigung zurückzuführen sein. Vorläufige Versuche von *Brill* in Oppau über die Röntgenstrukturanalyse des Auxins haben die im Institut des Vortr. gefundene Molekulargröße bestätigt.

Bonner Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 20. Dezember 1932.

Dr. Wilhelm Weltzien, Krefeld: „Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Cellulosefasern.“

Eines der Hauptprobleme bei der Erforschung der Faserstoffe ist die Frage der Inhomogenität. Nach den neuen Anschauungen dürfte sie im wesentlichen auf dem Vorhandensein wechselnder Kettenlängen, aber auch wechselnder Micellgrößen beruhen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit und ähnliche Eigenschaften von Gemischen keineswegs additiv aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten hervorgehen, da Quellungs- und Löslichkeitsbeeinflussung der einzelnen Komponenten untereinander in verschiedenster Weise auftreten. Diese Inhomogenität ist bei Kunstfasern bis zu einem gewissen Grade einfach aus der Löslichkeit in Natronlauge steigender Konzentration zu erkennen, wobei zunächst bei etwa 12 volumproz. Lauge ein sehr stark ausgeprägtes Maximum auftritt und außerdem die in Lösung gehenden Mengen sehr stark schwanken. Andere Methoden zur Trennung der verschiedenen Komponenten sind z. B. die Fraktionierung der Celluloseester, die jedoch sehr schwierig ist. Da das Löslichkeitsmaximum in Natronlauge stets bei der Konzentration eintritt, wo die Alkalicellulose fertig gebildet worden ist, so ist zu schließen, daß alle diese Löslichkeitserscheinungen in Lauge nicht der Cellulose, sondern der Alkalicellulose zuzuschreiben sind, wie überhaupt Cellulose nur in ihren Verbindungen bestimmte Löslichkeitseigenschaften aufweist. Auffallend ist, daß beim Behandeln mit Natronlauge allein die maximale Grenze der Löslichkeit nicht erreicht wird, sondern erst beim Nachwaschen mit destilliertem Wasser. Dies dürfte darauf beruhen, daß Alkalicellulosen höherer Wasserlöslichkeit schneller in Lösung gehen, als die hydrolytische Spaltung in Cellulose und Alkalihydroxyd erfolgt.

Diese Zusammenhänge führen zu der Frage, wie weit auch natürliche Cellulose insofern inhomogen ist, als sie verschieden angreifbare Bestandteile enthält. Gereinigte Baumwolle ergibt höchstens 1–2% alkalilösliche Bestandteile. Anders, wenn man Cellulose mit Alkalilauge längere Zeit behandelt. Da es bekannt ist und durch frühere Arbeiten von uns quantitativ festgelegt wurde, daß Alkalicellulose große Mengen von Sauerstoff verhältnismäßig schnell aufnimmt, so ist bei derartigen Versuchen ein Ausschluß auch von Sauerstoffspuren notwendig. Unter diesen Bedingungen ergibt sich, daß reine Baumwollcellulose und ähnlich auch Ramiecellulose beim Behandeln mit Alkalilauge bei 60° nach etwa 8 Tagen etwa 10–15% Abbauprodukte bilden, die beim Auswaschen der Natronlauge mit Wasser in Lösung gehen. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches nehmen die in Lösung gehenden Mengen rasch ab und man erhält eine Cellulose, die unter Sauerstoffausschluß weiterer Laugeneinwirkung praktisch widersteht. Bei 30° und einjähriger Versuchsdauer wird dasselbe Endprodukt erreicht wie bei achttägiger Behandlung und 60°. Offenbar enthält also die gewachsene Cellulose einen Bestandteil, der durch Alkalien depolymerisiert wird, während der Rest unangreifbar bleibt. Dabei findet keine Zertrümmerung der Faser statt, diese behält ihren äußeren Zusammenhang und weist auch ein fast unverändertes Röntgenogramm der Hydratcellulose auf. Die Festigkeiten sinken maximal nur um etwa 30%.

Bei umgefällter Cellulose und Kunstfasern ergeben sich besondere Schwierigkeiten bezüglich Gleichmäßigkeit der Farbstoffaufnahme, andererseits aber sind mittels der Färbemethoden

sehr feine Unterschiede erfaßbar. Die Grundlage für exakte Versuche auf diesem Gebiet ist eine genau reproduzierbare Messung der Farbstoffaufnahme unter bestimmten Bedingungen, die colorimetrisch erreicht werden konnte. Die unegal aufziehenden Farbstoffe zeigen einen erheblichen, allmählich zunehmenden Einfluß der Elektrolytzusätze, ferner einen Temperatureinfluß derart, daß erst bei hohen Temperaturen das Maximum der Farbstoffaufnahme erreicht wird, und endlich schwerere Auswaschbarkeit mit ganz reinem, elektrolytfreiem Wasser. Die leicht egalisierenden Farbstoffe dagegen ziehen schon bei geringen Elektrolytzusätzen stärker auf, sind ferner auch bei Temperaturen von etwa 70° schon auf dem höchsten Punkt der Farbstoffaufnahme angelangt und lassen sich in vielen Fällen sehr leicht herunterwaschen. Dasselbe gilt auch für ein und denselben Farbstoff bei verschiedenen Fasern, z. B. Viscoseseide (unegal) einerseits und Kupferseide (egal) andererseits. Für die Theorie der substantiven Färbung ist dabei die Feststellung besonders wichtig, daß ein intensives Auswaschen bei 70° sowohl bei Baumwolle als bei Kunstseide mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit eine Entfernung der überwiegenden Mengen des Farbstoffes bewirkt, wobei viele Fasern wieder fast vollkommen weiß werden. Dieses Ergebnis läßt erkennen, daß von einer Fixierung im eigentlichen Sinne des Wortes bei der substantiven Färbung keine Rede sein kann, sondern daß lediglich unter dem Einfluß des Elektrolyten eine momentane Bindung mit der Faser zustande kommt, die durch einen natürlichen Aschengehalt sowie durch den Elektrolytgehalt aller technischen Wässer begünstigt wird.

Sitzung am 31. Januar 1931.

Prof. F. M. Jaeger, Groningen: „Präzisionsmessungen physiko-chemischer Größen, insbesondere der spezifischen Wärme der Metalle und ihrer Legierungen bei hohen Temperaturen.“

Vortr. behandelt zunächst einige der Prinzipien und Versuchsbedingungen sowie einige der hauptsächlichsten Fehlerquellen, denen bei Präzisionsmessungen bis 1650° besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist, insbesondere die Handhabung und fortwährende Kontrolle der Thermoelemente und die Inhomogenität der Temperaturverteilung im Ofen. Die zugrunde gelegte Temperaturskala und die Kalibrierung der Thermoelemente werden eingehend besprochen.

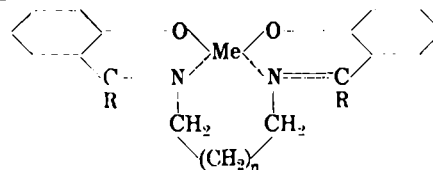
Im zweiten Teile des Vortrages werden die Messungen der spez. Wärme hochschmelzender Metalle bei Temperaturen zwischen 0 und 1625° erörtert, welche mit Hilfe eines großen Metallblockcalorimeters ausgeführt wurden. Die Methode wurde vom Vortr. so verfeinert, daß die mit stabilisierten Metallen erhaltenen Werte für c_p bis auf 0,1–0,2% reproduzierbar sind, auch bei den höchsten Temperaturen. Der erschreckende Mangel an Übereinstimmung der Werte der Literatur ist verursacht durch die Verwendung fehlerhafter und ungenügend kontrollierter Versuchsmethoden sowie durch den ungenügend definierten Zustand der verwendeten Metalle selbst. Nur nach ganz bestimmter thermischer Vorbehandlung erscheint es möglich, die Metalle in solchem „normalisierten Zustand“ zu erhalten, daß die entsprechenden Zahlen vollkommen eindeutig und reproduzierbar sind; andernfalls sind die Versuchsdaten mehr oder weniger zufällige, je nach der vorhergehenden mechanischen Vorbehandlung der Metalle. Diese Tatsachen wurden nachgewiesen an Platin, Silber, Kupfer und Gold. Die Verhältnisse der sechs Platinmetalle in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme, die Eigentümlichkeiten bei eintretender statischer (Ruthenium) oder dynamischer (Rhodium) Allotropie werden näher erörtert. Es wird gezeigt, daß bei keinem einzigen Metalle die von der Theorie geforderte obere Grenze der Atomwärme von 3 R Cal. zutage tritt, daß dieser Wert vielmehr schon zwischen 0–100° schnell überschritten wird in einer Weise, die von keinem der bisherigen theoretischen Ansätze erklärt werden kann. An den Legierungen PtSn, AuSn, AuSb₂ wird durch systematische Vergleichung der Eigenschaften der Komponenten und der Verbindungen gezeigt, daß das Neumann-Kopp'sche Gesetz der Additivität der Atomwärmen in den Verbindungen keine Gültigkeit hat und die Abweichungen selbst eine Funktion der Temperatur sind. Die Abweichungen stehen in keinem direkten Zusammenhang mit den Änderungen des spezifischen Volumens bei der Entstehung der Verbindung aus ihren Komponenten; bei Mischkristallbildung treten sehr kleine Abweichungen von dem Additivitätsgesetze auf, diese

sind aber von ganz anderer Größenordnung als bei intermetallischen Legierungen. Vortr. beleuchtet zum Abschluß das eigentümliche Verhalten des Berylliums bezüglich seiner Wärmeabgabe, je nachdem es von vornherein auf 450° und darüber erhitzt wurde oder nicht. —

Sitzung am 6. Februar 1933.

Prof. Dr. P. Pfeiffer: „Über Nebenvalenzringe.“

Man muß bei dem heutigen Stand der Wissenschaft drei Arten von Nebenvalenzringen unterscheiden, solche erster, zweiter und dritter Art. Zu denen erster Art gehören die inneren Komplexsalze, zu denen zweiter Art z. B. die Äthylendiaminmetallsalze, zu denen dritter Art die Diolmetallsalze. Es wird gezeigt, daß sich die Verbindungen mit Nebenvalenzringen ihrer Zusammensetzung nach viel enger an die carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen anschließen, als man meist geglaubt hat. Bei den Nebenvalenzringen erster und zweiter Art gibt es fast nur Fünfer- und Sechseringe; bei denen dritter Art sind die Viererlinge bevorzugt, deren Bildung ganz der Polymerisation der Zimtsäuren zu Truxillsäuren und der Ketene zu Cyclobutadionen entspricht. — Dann werden eingehend die Verbindungen des Typus:



besprochen, die außerordentlich fest gefügt sind. In diesen und ähnlichen polycyclischen Nebenvalenzringssystemen, in denen die Nebenvalenzringe in hochatomare Hauptvalenzringe eingeschlossen sind, können die Nebenvalenzringe zweiter Art ebenfalls hochatomar sein, ja es können sich an ihrer Bildung sogar m-Phenylendiamin und Benzidin beteiligen.

Deutsche Geologische Gesellschaft, Berlin.

Sitzung am 1. Februar 1933.

Dr. Hans Stach: „Zur Chemie der oberbayrischen Pechkohlen“.

Die oberbayrischen Pechkohlen sind trotz ihres pechartigen Glanzes und ihres steinkohlenähnlichen Aussehens ihrer chemischen Natur nach echte Humusbraunkohlen. Ihre Humussubstanz besteht aus Huminsäuren, Huminen und sogenannter Restkohle. Diese Dreiteilung erfolgt auf Grund des Verhaltens gegenüber Alkalien. Huminsäuren sind darin in der Kälte leicht löslich, Humine bedürfen zu ihrer Auflösung der Erhitzung, und die Restkohle ist überhaupt nicht löslich. Der Gehalt der Pechkohlen an Huminsäuren beträgt nur 1 bis 3%, während er bei der gewöhnlichen deutschen Erdbraunkohle zwischen 25 bis 100% liegt. Erdmann führt den Mangel der Pechkohlen an Huminsäuren darauf zurück, daß die Bildung der Pechkohle aus Erdbraunkohle an Temperaturen von 250 bis 290° gebunden war. Huminsäuren sollen sich dabei unter Anhydridbildung in Humine bzw. durch Decarboxylierung und Verlust der sauren Eigenschaften in Restkohle umgewandelt haben. Neuere Untersuchungen konnten diese Ansicht nicht bestätigen. Mit Diazomethan lassen sich Huminsäuren in hellbraune, den Ligninen ähnliche Verbindungen umsetzen. In den Methylprodukten lassen sich Ester- und Äthermethoxye nachweisen. Auch die Pechbraunkohlen, sogar die ihrer Huminsäuren beraubten Kohlen, reagieren mit Diazomethan unter Methylierung. Erhebliche quantitative Unterschiede im Methoxygehalt der methylierten Huminsäuren und der methylierten Pechkohlen bestehen nicht. In den Huminen und Restkohlenbildungen der Pechbraunkohlen liegen vermutlich nur gealterte Huminsäuren vor (β - und γ -Huminsäuren), die sich von den α -Huminsäuren nur im Alterungsgrad unterscheiden. Die Entstehung des Pechglanzes der oberbayrischen Kohlen ist nach diesen Untersuchungen wahrscheinlich nur eine Folge des Druckes des sich faltenden Gebirges. Aus kolloidalem Huminsäure-Gel läßt sich künstlich eine Pechbraunkohle (Dopplerit) herstellen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß kolloidale Vorgänge (Peptisation und Quellung der Humussubstanz) während der Gebirgsbewegung und Gebirgsbildung die Entstehung der Pechbraunkohlen hervorriefen.

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 118 [1931].