

zusammengestellt war, statt Rohrzucker aber Fructose enthielt, wurden nach 3½ stündiger phosphorylierender Vorvergärung, während der aus 10 cm³ 24,2 cm³ CO₂ frei geworden und pro cm³ 2,90 mg P organisch gebunden waren, 80 cm³ 2%ige Acetaldehyd- und 20 cm³ 0,2 m-Natriumfluoridlösung gefügt. Die Phosphorylierung während der 3½ stündigen Fluoridperiode war durch das Verschwinden von 0,56 mg P pro cm³ gekennzeichnet; die Ausbeute an kristallisiertem sauren Bariumsalz der Phosphoglycerinsäure betrug 2,92 g aus 300 cm³ Versuchslösung.

5. Versuche mit Mannose führten ebenfalls zum Ziel, doch war der Ertrag geringer.

6. In Ergänzung der früher beschriebenen Erfahrungen mit Trockenhefe sei ein Versuch mit Saft geschildert. Zu 200 cm³ Macerationssaft wurden 30 cm³ ½ m-Phosphatlösung von pH 6,6, 10 cm³ 50%ige Rohrzuckerlösung, 100 cm³ 2%iger Acetaldehyd, 10 cm³ m-NaF und 50 cm³ 3%ige Natrium-hexose-di-phosphatlösung gefügt. Das Gemisch wurde 3½ h bei 37° digeriert, dann unter Zugabe von 2 cm³ Eisessig im siedenden Wasserbade koaguliert, zentrifugiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Kristallisation erfolgt ungestört, wenn auch bisweilen etwas langsamer als in den Ansätzen mit Frischhefe, in denen weniger kolloidale Bestandteile zugegen sind. Bei gleicher Phosphorylierung wie in Versuchen mit Frischhefe: Ausbeute 3,6 g Rohprodukt aus 300 cm³ Reaktionsgebinisch, bzw. 3,2 g analysenreiner Substanz. Versuche mit starker verdünntem Saft lieferte geringere Erträge. Diese nahmen auch mit sinkendem Gehalt an Hexosephosphat ab; die Menge des Fluorids muß in Saftversuchen höher bemessen werden als in Ansätzen mit lebenden Zellen.

7. Ansatz wie Versuch 6 mit Isovaleraldehyd statt mit Acetaldehyd. Ausbeute 2,1 g saures Bariumsalz der Phosphoglycerinsäure aus 300 cm³ Versuchslösung.

8. Für den Versuch mit Phosphoglycerinaldehyd diente selbstgärungsfreier Macerationssaft, um Intervention von Hefekohlenhydraten auszuschalten. Zu 80 cm³ Saft wurden 40 cm³ 10%ige Lösung von glycerinaldehydphosphorsaurem Natrium, 20 cm³ 2%iger Acetaldehyd, 4 cm³ m-NaF, 12 cm³ ½ m-Phosphatlösung von pH 6,6 und 4 cm³ H₂O gegeben. Versuchsduer 3½ h bei 37°. Eine Veränderung des Gehaltes an anorganischem P war während dieser Zeit nicht zu beobachten. Aufarbeitung wie bei 6., Ausbeute 0,7 g reines phosphoglycerinsaures Barium auf 120 cm³ Reaktionsgemisch. — Bei Abwesenheit von Acetaldehyd war die Ausbeute unter sonst gleichen Verhältnissen um rund die Hälfte geringer.

Schließlich wurden auch Versuche mit Galactose (unter Benutzung von Galactose-Hefe) vorgenommen. Phosphoglycerinsäure wurde gebildet. Dies ist in theoretischer Hinsicht interessant; die gewöhnlichen Zymohexosen sind nämlich durch eine mit Phosphorylierung verbundene *Lobry de Bruyn*-Umlagerung miteinander verknüpft (*Neuberg* und *Leibowitz*). Wenn auch nicht in chemischer, so doch in biochemischer Hinsicht gliedert sich die Galactose dieser Reihe ein.

Weiterhin wurden besonders gute Resultate mit Maltose erhalten; dies ist im Hinblick auf die Beziehungen dieses Disaccharides zu Glykogen und Stärke erwähnenswert.

In allen Fällen wurde die gleiche lävogyre Raumform der Phosphoglycerinsäure gewonnen.

Der *Rockefeller-Foundation* in New York danken wir bestens für die Gewährung von Arbeitsmitteln. [A. 94.]

Über Oxyzellulose.

Von Dr. KARL HEINZ BERGMANN, Breslau¹⁾.

(Eingeg. 4. Juli 1933.)

Der Zweck meiner Arbeit ist zunächst, eine quantitative, zuverlässige Bestimmungsmethode für Oxyzellulose zu geben; andererseits wurde versucht, dem Begriff „Oxyzellulose“ chemisch näher zu kommen. Die Bezeichnung „Oxyzellulose“ wird beibehalten für alle Produkte, die durch irgendeinen Oxydationsprozeß aus der Cellulose entstanden sind.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Oxyzellulose ist deshalb besonders schwierig, weil sie sich nicht unverändert von der Faser ablösen lässt. Nur die Bestimmung der „Kauffmannschen Permanganatzahl“, die Arbeitsweise von *Minajeff* und *Medwiediew* und die „Schwalbesche Kupferzahl“ haben bleibenden Eingang in die Praxis gefunden. Am gebräuchlichsten ist die „Kauffmannsche Permanganatzahl“.

Da bei der von *Kauffmann* vorgeschlagenen Lauge von 3° Bé bis zu 30% Oxyzellulose ungelöst bleiben, wurde 10%ige Lauge angewandt. *Witz*²⁾ fand schon 1882, daß zur vollständigen Ablösung der Oxyzellulose von der Faser siedende Natronlauge angewandt werden müsse. KMnO₄ ist außerdem handlicher als Chromsäure. MnO₂-Fällungen lassen sich vermeiden, indem man stärkere Schwefelsäure und etwas Manganosalz zusetzt.

Untersucht wurden Oxyzellulosen³⁾, die hergestellt worden waren mit: 1. KClO₃ und HCl. — 2. NaOCl, sauer und alkalisch. — 3. Brom und Kalk. — 4. H₂O₂. — 5. HNO₃. — 6. KMnO₄, sauer und alkalisch.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf zwei Reihen: in der einen wurde die Oxyzellulose mit kochendem Alkali von der Faser heruntergelöst, in der zweiten durch Behandlung in der Kälte.

Die kochende Behandlung lieferte in einer Ausbeute von 0,1—0,3% ein Produkt, dem nach Analyse

und Titration die Formel (C₆H₈O₆) zukommt. Die Vermutung, daß hier das Lacton der Glucuronsäure vorliegen könne, erwies sich als irrig; denn die Eigenschaften dieses Körpers sind von den in der Literatur⁴⁾ beschriebenen des Glucuronsäurelactons gänzlich verschieden. Vor allem ist der aus heißer Natronlauge zurückhaltene Körper (C₆H₈O₆)_x in Wasser unlöslich, während das Lacton wasserlöslich ist. Infolge der sehr geringen Ausbeute konnte dieser Stoff noch nicht identifiziert werden.

Bei Extraktion in der Kälte wurde dagegen in einer Ausbeute von 2—3% ein Produkt (C₆H₁₀O₇)_x erhalten, das als Polyglucuronsäure erkannt wurde. Es ist hiermit also ein Weg gegeben, aus Cellulose Polyglucuronsäure darzustellen.

Zum Vergleich diente eine von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Abt. Leverkusen, hergestellte Glucuronsäure in folgenden Reaktionen: Schmelzpunkt, Löslichkeit, Analyse, K-, Ba-, Pb-Salz, Spaltung in d-Glucuronsäure. Die von der I. G. Farbenindustrie in entgegengesetzter Weise zur Verfügung gestellte Glucuronsäure war, wie man mir mitteilte, nicht aus Cellulose dargestellt worden.

Der Nachweis, daß die aus Cellulose entstehende Oxyzellulose mit Polyglucuronsäure identisch ist, dürfte erst möglich sein, wenn ein indifferentes Lösungsmittel für Oxyzellulose gefunden sein wird. *Kalb*⁵⁾ hat gelegentlich vermutet, daß bei Oxydation von Cellulose evtl. Glucuronsäure entstehen könnte. Diese Vermutung bezog sich jedoch auch nur auf eine bestimmte Oxyzellulose. *K Heß*⁶⁾ trat dann dieser Auffassung entgegen.

Glucuronsäure aus d-Glucose zeigt die gleichen Eigenschaften, wie die aus Euxanthinsäure dargestellte.

¹⁾ Beilstein III, S. 885.

²⁾ Meyer-Mark, Hochpolymere Naturstoffe S. 151/52; Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2514 ff.

³⁾ Heß, Chem. g. Zell. S. 460; Ztschr. angew. Chem. 37, 994 [1924].

¹⁾ Gesamtarbeit siehe Dissertation Erlangen 1932; vgl. Mellians Textilber. 1930, II, u. Angew. Chem. 45, 135 [1932].

²⁾ Bull. Rouen 10, 447 [1882] u. 11, 222 [1883].

³⁾ Angew. Chem. 45, 135 [1932].

Bei sämtlichen Oxyzellulosen, die dargestellt waren mit: 1. NaOCl, sauer und alkalisch — 2. Brom und Kalk — 3. H₂O₂ — 4. HNO₃ — 5. KMnO₄, sauer und alkalisch, stimmten Analysen und Titrationen der mit heißem Alkali behandelten Rohoxyzellulose und des zurückgewonnenen Produktes auf die Formel (C₆H₈O₆)_x.

Um durch geringere Hydrolyse bessere Ausbeute an reiner Oxyzellulose zu erhalten und diese zu isolieren, wurde auf Anraten von Herrn Geheimrat Busch, Erlangen, die Oxyzellulose verschiedener Herkunft zunächst mit 5grädigem kalter KOH behandelt und aus dem alkalischen Filtrat dann mit Alkohol ein K-Salz von gelblicher Farbe gefällt.

Die K-Bestimmung dieses Salzes ergab:

0,2005 g Einwaage geben 0,0740 g K₂SO₄ = 16,56% K
0,2082 „ „ 0,0778 g K₂SO₄ = 16,77% K
0,2082 „ „ 0,0778 g K₂SO₄ = 16,77% K

berechnet für (C₆H₈O₇K)_x: 16,84% K.

Schmelzpunktbestimmung des K-Salzes: bei 135° beginnendes Sintern, Rottfärbung, bei 163° plötzliches starkes Sintern, teilweises Zusammenschmelzen. Langsame Zersetzung. Bei 183° erneutes Sintern der granatroten Masse. Von 186° lebhafte Zersetzung unter Gasentwicklung und allmählicher Dunkelbraunfärbung, später Verkohlung.

Aus dem K-Salz, das in H₂O sehr leicht löslich ist, wird mit HCl reine, nahezu farblose Oxyzellulose erhalten.

Die Analysenergebnisse dieser Oxyzellulose sind:

Einwaage	gef. CO ₂	gef. H ₂ O	% C	% H ₂
0,1983	0,2679	0,0939	36,85	5,26
0,2275	0,3081	0,1085	36,93	5,30
berechnet für (C ₆ H ₈ O ₇) _x :			37,11	5,15

Da vermutet wurde, daß es sich bei diesem Produkt um Polyglucuronsäure handele, wurde die Identifizierung des Produktes mit einer von der I.G. Farben hergestellten Polyglucuronsäure in folgenden Reaktionen vorgenommen: Zersetzungspunkt, Analyse, Titrationen, K-, Ba-, Pb-Salz und Cinchoninsalz. Es ergab sich, daß Oxyzellulose, mit kalter KOH aus dem Rohprodukt extrahiert, mit Polyglucuronsäure identisch ist.

Praktisch interessant war, festzustellen, in welcher Beziehung Oxyzellulosegehalt und Faserschädigung, d. h. Abnahme der Reißfestigkeit und Dehnbarkeit, stehen. Es ergab sich direkte Abhängigkeit der Faserschädigung vom Oxyzellulosegehalt.

Tabelle 1.

Untersuchung	Cellulose, chem. rein	Oxyzellulose					
		KClO ₃ + HCl	NaOCl	Br ₂ + Kalk	H ₂ O ₂	KMnO ₄	HNO ₃
Ausbeute bei Herstellung	100,00 %	69,30 %	63,70 %	78,10 %	73,80 %	81,90 %	70,60 %
Löslichkeit in NaOH 10° Bé	0,12 %	95,65 %	78,36 %	59,30 %	41,72 %	60,44 %	39,70 %
Löslichkeit in H ₂ O	0,00 %	4,85 %	4,22 %	3,68 %	3,17 %	3,65 %	2,43 %
Verhalten des Auszugs mit H ₂ O:							
a) Reaktion	—	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer
b) beim Eindampfen	—	Rückstand bleibt, reicht brei, wird dunkel	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer
Verhalten des Auszugs mit NaOH gegen:							
a) CO ₂	—, dazu wenig in Lösung gegangen	Trübung, später schwache Abscheidung	sau	sau	sau	sau	sau
b) CH ₃ COOH	c) HCl	schwacher Niederschlag	sau	sau	sau	sau	sau
Rückstand des H ₂ O-Auszugs im Mikroskop	—	weiß, amorph., ohne Faserstruktur	sau	sau	sau	sau	sau
Rückstand der Kochung mit NaOH im Mikroskop	Faserstruktur erhalten	gelblich-weiß, grobkörnig ohne Faserstruktur	sau	sau	sau	sau	sau

Die unter „Ausbeute bei Herstellung“ angegebenen Werte sind keine Maximalausbeuten, sondern die Werte, die bei jeweils verschiedenen langer Behandlung und auch verschiedener Konzentration erhalten wurden. Es handelt sich ja lediglich darum, in den betr. Versuchen genügend Oxyzellulose auf der Faser zu haben. Nur die Reihen: Cellulose, chem. rein, und Oxyzellulose, hergestellt mit KClO₃ + HCl, enthalten Maximalwerte, sowohl in den Ausbeuten als auch in den Löslichkeitsangaben NaOH 10° Bé und H₂O.

Tabelle 2.

Verbrennungen	Cellulose chem. rein	Oxyzellulose					
		KClO ₃ + HCl	NaOCl	Br ₂ + Kalk	H ₂ O ₂	KMnO ₄	HNO ₃
theoretischer Wert:	C: 44,42 % H ₂ : 6,21 %	berechnet auf: (C ₆ H ₈ O ₆) _x		: C: 40,9%; H ₂ : 4,6%			
gefunden:	C: 44,38 % H ₂ : 6,3 %	gefunden für: (C ₆ H ₈ O ₆) _x		: C: 40,71—41,16%; H ₂ : 4,8—4,95%			
theoretischer Wert:	—	berechnet auf: (C ₆ H ₁₀ O ₇) _x		: C: 37,11%; H ₂ : 5,15%			
gefunden:	—	gefunden für: (C ₆ H ₁₀ O ₇) _x		: C: 36,8—36,95%; H ₂ : 5,24—5,36%			

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß sämtliche Produkte, die nach heißer Alkalibehandlung zurückgewonnen wurden, und ebenso die noch auf der Cellulose haftende Oxyzellulose der Formel (C₆H₈O₆)_x entsprechen. Dagegen liefert die kalte Alkalextraktion einen Körper von der Zusammensetzung (C₆H₁₀O₇)_x. Obige Tabelle enthält die Mittelwerte aus je 3 Analysen.

Tabelle 3.

Titrationen in ccm, berechnet auf je 1 g	Cellulose, chem. rein	Oxyzellulose					
		KClO ₃ + HCl	NaOCl	Br ₂ + Kalk	H ₂ O ₂	KMnO ₄	HNO ₃
a) mit n/10 KMnO ₄ :							
berechnet:	1480,7	1136,4	1136,4	1136,4	1136,4	1136,4	1136,4
gefunden:	1472,3	4621,4	4619,2	4622,3	1140,2	1136,8	1135,1
aus NaOH-Kochung:	1475,4						
b) mit n/10 K ₂ Cr ₂ O ₇							
	1473,9	1142,8	1140,7	1139,1	1142,3	1140,2	1183,3
	aus NaOH-Kochung:	1472,8					

Diese Oxyzellulosen entsprechen sämtlich der Formel: (C₆H₈O₆)_x

Vergleiche Tabelle 2

n/10 KMnO₄ n/10 K₂Cr₂O₇
1025 cm³ 1032 cm³
Für Oxyzellulose, zurückgewonnen aus kalter KOH-Extraktion: 1030 cm³ 1029 cm³
Beide Stoffe entsprechen der Formel (C₆H₁₀O₇)_x. Obige Tabelle enthält die Mittelwerte aus je 3 Abkochungen.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Firma Christian Dierig A.-G., Langenbielau (Schl.), und in den chemischen Laboratorien der Universitäten Bonn und Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. W. Dilthey, Bonn, und Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Busch, Erlangen, für die Anregung und vielseitige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ich möchte auch Gelegenheit nehmen, der Firma Christian Dierig A.-G., Langenbielau, an dieser Stelle meinen Dank zu sagen dafür, daß sie mir die Möglichkeit gab, in ihrem Laboratorium die vorliegende Arbeit zu beginnen, und der I. G. Farben A.-G. für die mir entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellte Polyglucuronsäure.
[A. 79.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Dahlemer Institute der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

Vortrag im Institut für Biochemie am 22. Mai 1933¹⁾.

A. J. Kluyver, Delft: „Mikrobenstoffwechsel und allgemeine Biologie.“

Vortr. berichtete über Untersuchungen, die in den letzten Jahren im Delfter Mikrobiologischen Institut durchgeführt wurden.

Hinsichtlich des Studiums der anaeroben Dissimilation, also der Gärungsvorgänge, erweist sich am relativ übersichtlichsten der Fall der alkoholischen Gärung. Im Gegensatz zu den meisten anderen Gärprozessen treten hier die zwei quantitativ vorherrschenden Endprodukte — Äthylalkohol und Kohlensäure — in nahezu genau stöchiometrischem Verhältnis auf. Auf Grund der Untersuchungen von Neuberg, ferner Harden und Young, Kluyver und Struyk entwickelt Vortr. ein Gärungsschema, dessen leichte Abweichung von dem Neubergschen durch Nilsson gebilligt und durch die neuen Befunde von Embden und von Meyerhof gewissermaßen gestützt wird. Wenn die einleitende Phosphorylierung der Glucose und die anschließende Hydrolyse des Triosephosphorsäureesters außer Betracht gelassen werden, so weisen alle Teilreaktionen der Kette denselben Grundtypus auf: Es handelt sich meist um intramolekulare, gekoppelte Dehydrierungen und Hydrierungen. Die einzige intermolekulare Dehydrierung und Hydrierung stellt die von Neuberg als Dismutation angesprochene Dehydrierung des Methylglyoxalhydrates mit Acetaldehyd als Wasserstoffacceptor dar. Im Anschluß an diese Erkenntnisse hat Vortr. eigenes und fremdes Beobachtungsmaterial über bakterielle Gärprozesse einer vorläufig noch in vielen Punkten hypothetischen Synthese von Reaktionsschemata zugrunde gelegt. Derartige Schemata, die sich auf Arbeiten der Mitarbeiter des Vortr. — Donker, van der Lek, Scheffer, Brank, van Niel, Baars, Elenia, Hoogerheide — stützen, werden für den Verlauf der Buttersäure-, Butylalkohol-, Aceton-, Butylenglykol-, Glycerin- und Propionsäuregärung durch verschiedene Bakterien vorgeschlagen. Das Gemeinsame hierbei ist die Verbundenheit der Dissimilationsprodukte mit dem Substrat durch eine Kette gekoppelter intra- bzw. intermolekularer Dehydrierungen und Hydrierungen, wobei C—C-Bindungen sowohl gesprengt wie neu gebildet werden können. Für die bakterielle Denitrifizierung und Sulfatreduktion konnten analoge Schemata aufgestellt werden. Es ist auf eine grundständliche Übereinstimmung des Chemismus der Atmung und der Gärung zu schließen, nur wird bei der Gärung die Rolle des Atmungssauerstoffes von anderen Wasserstoffacceptoren übernommen. Man kann andererseits auch die Atmung als eine durch den am Atmungsferment aktivierten Sauerstoff in andere Bahnen gelenkte Gärung auffassen. Für den Spezialfall von Zellen, die sowohl atmen als gären können, ist zu erwarten, daß der Sauerstoff dort in den Gärungsvorgang eingreifen wird, wo im Gärungsakte eine intermolekulare Wasserstoffübertragung stattfindet. Die einer einheitlichen Auffassung von Gärung und Atmung scheinbar widersprechenden Befunde von Lundsgaard bei der Monojodessigsäure-Vergiftung der Hefe konnten durch Hoogerheide befriedigend mit der einheitlichen Auffassung in Einklang gebracht werden.

Die Photosynthese entspricht der allgemeinen Formulierung: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{A} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_2 + 2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, wobei je nach der Art der assimiliierenden Zellen Wasser, Schwefelwasserstoff (grüne und purpurne Schwefelbakterien) oder organische Substanzen als Wasserstoffdonatoren fungieren (van Niel, Müller). Alle wich-

tigen biochemischen Prozesse, wie Atmung, Gärung oder Synthese, lassen sich im Grunde auf eine Kette von katalysierten Oxydoreduktionen zurückführen. Die Lehre von der extremen Spezifität der beteiligten Katalysatoren erscheint angesichts der Vielheit der möglichen Substrate unhaltbar. Da die Isolierung des für jede Zelle spezifischen Redoxkatalysators mit Beibehalt seiner Eigenschaften wohl nicht durchführbar ist, kann sein Studium wohl nur auf indirektem Wege stattfinden. Hierzu ist es angebracht, zu untersuchen, in welcher Weise das Katalysatorsystem von verschiedenen äußeren Faktoren beeinflußt wird. Vortr. hat mit Elema diese Zusammenhänge durch Bestimmungen von Redoxpotentialen in anaeroben Bakterienkulturen in Medien einfacher, völlig definierter Zusammensetzung zu erforschen versucht. Die durch denitrifizierende Bakterienkulturen Edelmetallektroden erteilten Potentiale zeigen mit der Zeit einen typischen Kurvenverlauf. Ein gegen Versuchsende auftretender Potentialabfall konnte mit dem Verschwinden intermediär gebildeter Nitrit-Spuren in Zusammenhang gebracht werden. Eine Änderung des Potentials im Medium mittels bestimmter künstlicher Redoxindikatoren vermag die Stoffwechselprozesse zum mindesten quantitativ zu beeinflussen. Weiter konnte gezeigt werden, daß die durch KCN-Zusatz bedingte Potentialerniedrigung mit einem Ausfall der Hydrierung der Hyponitrit-Stufe bei den denitrifizierenden Bakterien verbunden ist.

RUNDSCHEIN

Erzeugung extrem tiefer Temperaturen durch W. F. Giauque in Berkeley (Californien) und W. J. de Haas in Leiden. Es wurde bereits über Arbeiten von W. H. Keesom berichtet¹⁾, dem es gelang, durch starke Erniedrigung des Dampfdruckes eine Temperatur von etwa 0,71° abs. zu erreichen. Eine erheblich größere Senkung der Temperatur nach dieser Methode muß schon deshalb aussichtslos erscheinen, weil der erforderliche kleine Dampfdruck wegen des hydrostatischen Druckes nur unmittelbar an der Oberfläche des flüssigen Heliums hergestellt werden kann. Außerdem wachsen die Dimensionen der erforderlichen Pumpen und dementsprechend die Kosten ungefähr exponentiell mit dem reziproken Wert der Temperatur an.

Giauque und de Haas haben nun, um extrem tiefe Temperaturen zu erzielen, ein magnetisches Verfahren angewandt, das schon vor Jahren von Debye und fast gleichzeitig von Giauque vorgeschlagen wurde. Es beruht auf folgendem: Bringt man eine paramagnetische Substanz mit der Suszeptibilität $\chi/\text{Masseneinheit}$ in ein Magnetfeld von der Feldstärke H , so erfolgt eine Änderung der magnetischen Entropie $s/\text{Masseneinheit}$ entsprechend der Beziehung $(\frac{\partial s}{\partial H})_T = -H(\frac{\partial \chi}{\partial T})_H$. Die Abhängigkeit der Suszeptibilität χ von der Temperatur ist bei nicht zu tiefen Temperaturen angenähert durch das Curiesche Gesetz $\chi = \frac{C}{T}$ gegeben. Daher ist $\frac{\partial \chi}{\partial T}$ negativ, so daß bei einer Abnahme von H die Änderung der magnetischen Entropie positiv wird. Da der Magnetisierungsvorgang reversibel ist, also die Gesamtentropie konstant bleibt, muß bei der Entmagnetisierung wegen der Zunahme der magnetischen Entropie die thermische Entropie, also die Temperatur, sinken.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens verwandte Giauque Gadoliniumsulfat ($\text{Gd}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), de Haas außer diesem bei seinen letzten Versuchen Ceriumfluorid (CeF_3), Dysprosiumsäthylsulfat und Ceriumsäthylsulfat.

Die Versuchsanordnung war bei de Haas, der die tiefste Temperatur erreichte, folgende: Die paramagnetische Substanz

¹⁾ Auf Einladung der Dahlemer Institute der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

¹⁾ Diese Ztschr. 46, 343 [1933].