

zusammengestellt war, statt Rohrzucker aber Fructose enthielt, wurden nach 3½stündiger phosphorylierender Vorvergärung, während der aus 10 cm<sup>3</sup> 24,2 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> frei geworden und pro cm<sup>3</sup> 2,90 mg P organisch gebunden waren, 80 cm<sup>3</sup> 2%ige Acetaldehyd- und 20 cm<sup>3</sup> 0,2 m-Natriumfluoridlösung gefügt. Die Phosphorylierung während der 3½stündigen Fluoridperiode war durch das Verschwinden von 0,56 mg P pro cm<sup>3</sup> gekennzeichnet; die Ausbeute an kristallisiertem sauren Bariumsalz der Phosphoglycerinsäure betrug 2,92 g aus 300 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Macerationssaft wurden 30 cm<sup>3</sup> ½ m-Phosphatlösung von pH 6,6, 10 cm<sup>3</sup> 50%ige Rohrzuckerlösung, 100 cm<sup>3</sup> 2%iger Acetaldehyd, 10 cm<sup>3</sup> m-NaF und 50 cm<sup>3</sup> 3%ige Natrium-hexosediphosphatlösung gefügt. Das Gemisch wurde 3½ h bei 37° digeriert, dann unter Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Reaktionsgemisch, bzw. 3,2 g analysenreiner Substanz. Versuche mit stärker 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 cm<sup>3</sup> Versuchslösung.

8. Für den Versuch mit Phosphoglycerinaldehyd diente selbstgärungsfreier Macerationssaft, um Intervention von Hefekohlenhydraten auszuschalten. Zu 80 cm<sup>3</sup> Saft wurden 40 cm<sup>3</sup> 10%ige Lösung von glycerinaldehydphosphorsaurem Natrium, 20 cm<sup>3</sup> 2%iger Acetaldehyd, 4 cm<sup>3</sup> m-NaF, 12 cm<sup>3</sup> ½ m-Phosphatlösung von pH 6,6 und 4 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gegeben. Versuchsdauer 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 cm<sup>3</sup> 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 Oxycellulose.

Von Dr. KARL HEINZ BERGMANN, Breslau<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 4. Juli 1933.)

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

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Oxycellulose 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% Oxycellulose ungelöst bleiben, wurde 10°ige Lauge angewandt. Witz<sup>2)</sup> fand schon 1882, daß zur vollständigen Ablösung der Oxycellulose von der Faser siedende Natronlauge angewandt werden müsse. KMnO<sub>4</sub> ist außerdem handlicher als Chromsäure. MnO<sub>2</sub>-Fällungen lassen sich vermeiden, indem man stärkere Schwefelsäure und etwas Manganosalz zusetzt.

Untersucht wurden Oxycellulosen<sup>3)</sup>, die hergestellt worden waren mit: 1. KClO<sub>3</sub> und HCl. — 2. NaOCl, sauer und alkalisch. — 3. Brom und Kalk. — 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — 5. HNO<sub>3</sub>. — 6. KMnO<sub>4</sub>, sauer und alkalisch.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf zwei Reihen: in der einen wurde die Oxycellulose 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 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) 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 Literatur<sup>4)</sup> beschriebenen des Glucuronsäurelactons gänzlich verschieden. Vor allem ist der aus heißer Natronlauge zurückerhaltene Körper (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)<sub>x</sub> 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 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> 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 entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellte Glucuronsäure war, wie man mir mitteilte, nicht aus Cellulose dargestellt worden.

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

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

<sup>1)</sup> Beilstein III, S. 885.

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

<sup>3)</sup> Bull. Rouen 10, 447 [1882] u. 11, 222 [1883].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 45, 135 [1932].

<sup>5)</sup> Heß, Chem. g. Zell. S. 460; Ztschr. angew. Chem. 37, 994 [1924].

<sup>1)</sup> Gesamtarbeit siehe Dissertation Erlangen 1932; vgl. Mellands Textilber. 1930, II, u. Angew. Chem. 45, 135 [1932].

Polyglucuronsäure aus Braunalgen und auch die aus Cellulose gewonnene Glucuronsäure liefern bei Spaltung mit Schwefelsäure, wie in der Literatur angegeben<sup>7)</sup>, d-Glucuronsäure, die sich mit der oben erwähnten d-Glucuronsäure als identisch erweist.

Bemerkenswert ist, daß das Endprodukt, also die aus Oxycellulose isolierte Glucuronsäure, auch wenn sie durch Chlorbehandlung gewonnen war, bei der Titration mit  $\text{KMnO}_4$  den normalen Wert ergibt: 1140 bzw. 1030  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$  pro Gramm.

Experimenteller Teil: Zunächst wurde die Brauchbarkeit der Permanganatmethode einigen Kohlehydraten und Oxyssäuren gegenüber geprüft. Untersucht wurden: Weinsäure, Arabinose, Glucose, Schleimsäure, Salicylsäure und Cellulose.

Zusammenfassend wurde festgestellt:

1. Das zugegebene  $\text{KMnO}_4$  muß nicht, wie von *Haaga* angegeben, das Zwei- bis Dreifache des theoretisch errechneten Zusatzes betragen.
2. Die günstigste Kochdauer beträgt 15 min.
3. Zur Sauerstoffzahlbestimmung reicht 10%ige Schwefelsäure. Zur Abkochzahlermittlung benötigt man solche von 30% Konzentration. Beide Bestimmungen in einer Gesamtsäurekonzentration von 0,5%.

Die Kontrolluntersuchungen ergaben übereinstimmende Werte mit den Ergebnissen von *Haaga*.

Anders verhielt es sich mit der Oxycellulose. *Kauffmann* und *Haaga* arbeiten hier unter denselben Bedingungen wie bei den anderen Untersuchungen, da sie annehmen, daß die Oxycellulose den Kohlehydraten nahestehe. Diese Voraussetzung erwies sich als richtig. Nur sind die Bedingungen, unter denen diese beiden Forscher arbeiten, für eine quantitative Erfassung der Oxycellulose nicht ausreichend. Die Existenzmöglichkeit verschiedener Arten von Oxycellulose kann vernachlässigt werden, da sämtliche bisher beobachteten Oxycellulosearten alkalilöslich sind (s. o.) und daher bei der Bestimmungsform des Verfassers quantitativ erfaßt werden. Wichtig ist zunächst nur, ob und inwieweit es möglich ist, den Prozentgehalt einer Cellulose an Oxycellulose zu bestimmen. Denn wegen der der Permanganatmethode anhaftenden Mängel kann man bei nach ihr ermittelten Werten nicht von „quantitativ“ sprechen.

Zunächst sollte das Verhalten von oxydierter Cellulose allein aufgeklärt werden, um dann zu den Bestimmungen von Oxycellulose auf der Faser überzugehen.

Es wurde also eine Bestimmung des Prozentgehaltes an Oxycellulose auf direktem Wege vorgezogen.

Zunächst wurden Versuche mit Oxycellulosen, hergestellt nach dem Verfahren von *Vignon*, also mit  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$ , angestellt<sup>8)</sup>.

Genau abgewogene Mengen der Oxycellulose wurden in je 100  $\text{cm}^3$  10gradiger  $\text{NaOH}$  gelöst, auf 1 l aufgefüllt und je 1  $\text{cm}^3$  dieser aufgefüllten Lösungen zur Bestimmung der Permanganatzahl benutzt. Im übrigen wurde

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2514 ff.

<sup>8)</sup> *Kauffmann* bezweifelt in seiner Entgegnung auf meine Arbeit „Über Oxycellulose“ (Melliands Textilber. II, 120/22 [Februar 1930]), daß die Produkte, die ich mit „Oxycellulose“ bezeichne, identisch seien mit der im üblichen Bleichprozeß entstehenden Oxycellulose (Melliands Textilber. II, 122/23 [Februar 1930]). Hiergegen spricht zweierlei: einmal ergeben die Untersuchungen der künstlich hergestellten Oxycellulose wie der im Bleichprozeß auf der Faser entstandenen dieselben Resultate in bezug auf Titration und Analyse. Sie müssen also identisch sein. Zweitens widerspricht sich aber *Kauffmann* mit diesem Einwand selbst, da sein Mitarbeiter *Haaga* angibt, daß seine zur Oxycellulosedarstellung benutzte Bleichlauge ebenfalls Chlorat enthielt (*Haaga*, Zur Kenntnis der Oxycellulose, S. 26).

die „*Kauffmannsche Methode*“ beibehalten. Die Mehrzahl der Titrationen näherte sich dem Endwert 0,0002164 g Oxycellulose für 1  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$ , der als „Titerwert“ angenommen wurde.

Folgende Abänderung der *Vignonschen Methode* ist geboten: die Salzsäure nicht in die heiße Lösung zutropfen lassen, weil dabei zuviel  $\text{Cl}$  entweicht, sondern alles von Anfang an kalt anrühren und dann erhitzen. So wirkt frei werdendes  $\text{Cl}$  sofort oxydierend ein und geht nicht verloren. Es zeigt sich, daß der Gehalt an Oxycellulose mit der Säurekonzentration abnimmt. Auch für diese Präparate gilt der Titer:

$$1 \text{ cm}^3 \cdot \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,0002164 \text{ g Oxycellulose.}$$

Bestimmung von Oxycellulose auf der Faser: Je etwa 1 g Baumwollware wurde an den Rändern ausgezogen, um Faserverluste beim Kochen zu vermeiden und genau abgewogen. Nach verschieden langer Behandlung mit Chlorlauge wurden die Proben je  $\frac{1}{2}$  h mit je 150  $\text{cm}^3$  10gradiger  $\text{NaOH}$  gekocht. Dies wiederholt sich so oft, bis bei der nachfolgenden Titration mit Permanganat Konstanz eintritt.

Mehrfache Versuche ergaben, daß zur Berechnung der Gesamtmenge des verbrauchten  $\text{KMnO}_4$  folgende Formel anwendbar ist:

$$V = \frac{5 \cdot p}{n - 1}, \text{ wobei}$$

$$V = \text{Verbrauch an cm}^3 \cdot \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4,$$

$$p = \text{Permanganatzahl,}$$

$$n = \text{Anzahl der Kochungen.}$$

Diese Formel ist vorläufig nur für den praktischen Gebrauch bestimmt und hat nur den Sinn einer Annäherungsformel. Aus dem so erhaltenen Verbrauch kann man die Menge der vorhanden gewesenen Oxycellulose bestimmen; denn  $V \cdot \text{Titer} = \text{vorhanden gewesener Oxycellulose}$ .

Die Bestimmung des Gewichtsverlustes der Faser und die Titration mit anschließender Berechnung der Oxycellulose nach obiger Formel ergeben stets die gleichen Werte.

Versuch: a) titrimetrische Bestimmung:

$$\begin{array}{l} \text{Permanganatzahl} = 56,525 \\ n = 5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Permanganatzahl} = 56,525 \\ n = 5 \end{array}} \right\} V = \frac{5 \cdot 56,525}{4} = 70,657 \text{ cm}^3,$$

d. h. zur Titration der gesamten, auf der Stoffprobe enthaltenen Oxycellulose wurden 70,657  $\text{cm}^3$  benötigt, d. h. auf 1 g Ware:

$$70,657 \cdot 0,0002164 = 15,29 \text{ mg Oxycellulose.}$$

b) Gravimetrische Bestimmung:

$$\text{Einwaage} \dots\dots\dots 0,99093 \text{ g}$$

$$\text{Gewicht nach Abkochung} \dots\dots 0,97563 \text{ g}$$

$$\text{Ergebnis als Gewichtsverlust} \dots\dots 0,01530 \text{ g Oxycellulose.}$$

Die in diesem Versuch behandelte Ware enthielt also 15,3 mg Oxycellulose, d. h. bezogen auf das Gewicht des Stoffes: 1,54%.

1 g Oxycellulose benötigt demnach 4621  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$ . Die Abweichungen von diesem Wert überschritten niemals 1%<sup>9)</sup>.

Um Oxycellulose rein, von der Faser getrennt, zu erhalten, wurden die alkalischen Oxycelluloseabkochungen angesäuert.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  liefern bessere Ausbeute als die Mineralsäuren, die zu stark hydrolysieren.

Man saugt den Niederschlag aus der sauren Lösung ab und ermittelt ihn nach Auswaschen und Trocknen durch Titration als Oxycellulose. Zimmertemperatur. Ausbeute, bezogen auf Celluloseeinwaage: 0,1 bis 0,3%. Der gelblich-weiße Niederschlag ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak und Alkali.

Titration mit  $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$  ergibt als Titerwert:

$$0,0002165 \text{ g Oxycellulose pro } 1 \text{ cm}^3 \cdot \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4.$$

<sup>9)</sup> Weiteres Zahlenmaterial siehe Dissertation Erlangen 1932, S. 35/36.

Bei sämtlichen Oxycellulosen, die dargestellt waren mit: 1. NaOCl, sauer und alkalisch — 2. Brom und Kalk — 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — 4. HNO<sub>3</sub> — 5. KMnO<sub>4</sub>, sauer und alkalisch, stimmten Analysen und Titrationen der mit heißem Alkali behandelten Rohoxycellulose und des zurückgewonnenen Produktes auf die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)<sub>x</sub>.

Um durch geringere Hydrolyse bessere Ausbeute an reiner Oxycellulose zu erhalten und diese zu isolieren, wurde auf Anraten von Herrn Geheimrat *Busch*, Erlangen, die Oxycellulose verschiedener Herkunft zunächst mit 5gradiger 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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 16,56% K

0,2082 „ „ „ 0,0778 „ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 16,77% K

0,2082 „ „ „ 0,0778 „ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 16,77% K

berechnet für (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>K)<sub>x</sub>: 16,84% K.

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

Aus dem K-Salz, das in H<sub>2</sub>O sehr leicht löslich ist, wird mit HCl reine, nahezu farblose Oxycellulose erhalten.

Die Analysenergebnisse dieser Oxycellulose sind:

Einwaage	gef. CO <sub>2</sub>	gef. H <sub>2</sub> O	% C	% H <sub>2</sub>
0,1983	0,2679	0,0939	36,85	5,26
0,2275	0,3081	0,1085	36,93	5,30
berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>x</sub> :			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 Oxycellulose, mit kalter KOH aus dem Rohprodukt extrahiert, mit Polyglucuronsäure identisch ist.

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

Tabelle 1.

Untersuchung	Cellulose, chem. rein	O x y c e l l u l o s e					
		KClO <sub>3</sub> + HCl	NaOCl	Br <sub>2</sub> + Kalk	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
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 <sub>2</sub> O . . . . .	0,00 %	4,85 %	4,22 %	3,68 %	3,17 %	3,65 %	2,43 %
Verhalten des Auszugs mit H <sub>2</sub> O:							
a) Reaktion . . . . .	—	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer
b) beim Eindampfen . . . . .	—	Rückstand bleibt, riecht brenzlich, wird dunkel	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer
Verhalten des Auszugs mit NaOH gegen:							
a) CO <sub>2</sub> . . . . .	—, dazu wenig in Lösung gegangen	Trübung, später schwache Abscheidung schwacher Niederschlag	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer
b) CH <sub>3</sub> COOH . . . . .							
c) HCl . . . . .							
Rückstand des H <sub>2</sub> O-Auszugs im Mikroskop . . . . .	—	weiß, amorph, ohne Fasers ruktur	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer
Rückstand der Kochung mit NaOH im Mikroskop . . . . .	Faserstruktur erhalten	gelblich-weiß, grobkörnig ohne Faserstruktur	sauer	sauer	sauer	sauer	sauer

Die unter „Ausbeute bei Herstellung“ angegebenen Werte sind keine Maximalausbeuten, sondern die Werte, die bei jeweils verschieden langer Behandlung und auch verschiedener Konzentration erhalten wurden. Es handelte sich ja lediglich darum, in den betr. Versuchen genügend Oxycellulose auf der Faser zu haben. Nur die Reihen: Cellulose, chem. rein, und Oxycellulose, hergestellt mit KClO<sub>3</sub> + HCl, enthalten Maximalwerte, sowohl in den Ausbeuten als auch in den Löslichkeitsangaben NaOH 10° Bé und H<sub>2</sub>O.

Tabelle 2.

Verbrennungen	Cellulose chem. rein	O x y c e l l u l o s e					
		KClO <sub>3</sub> + HCl	NaOCl	Br <sub>2</sub> + Kalk	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
theoretischer Wert:	C: 44,42 % H <sub>2</sub> : 6,21 %	berechnet auf: (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>x</sub> : C: 40,9%; H <sub>2</sub> : 4,6%					
gefunden:	C: 44,38 % H <sub>2</sub> : 6,3 %	gefunden für: (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>x</sub> : C: 40,71—41,16%; H <sub>2</sub> : 4,8—4,95%					
theoretischer Wert:	—	berechnet auf: (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>x</sub> : C: 37,11%; H <sub>2</sub> : 5,15%					
gefunden:	—	gefunden für: (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>x</sub> : C: 36,8—36,95%; H <sub>2</sub> : 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 Oxycellulose der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)<sub>x</sub> entsprechen. Dagegen liefert die kalte Alkaliextraktion einen Körper von der Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>. Obige Tabelle enthält die Mittelwerte aus je 3 Analysen.

Tabelle 3.

Titrationen in ccm, berechnet auf je 1g	Cellulose, chem. rein	O x y c e l l u l o s e					
		KClO <sub>3</sub> + HCl	NaOCl	Br <sub>2</sub> + Kalk	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
a) mit n/10 KMnO <sub>4</sub> :							
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 <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :							
	1473,9	1142,8	1140,7	1139,1	1142,3	1140,2	1183,3
	aus NaOH-Kochung: 1472,8						

Diese Oxycellulosen entsprechen sämtlich der Formel: (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)<sub>x</sub>  
Vergleiche Tabelle 2

Für Polyglucuronsäure der I. G. Farben ergeben sich folgende Werte pro g: n/10 KMnO<sub>4</sub> 1025 cm<sup>3</sup>, n/10 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1032 cm<sup>3</sup>.  
Für Oxycellulose, zurückgewonnen aus kalter KOH-Extraktion: 1030 cm<sup>3</sup>, 1029 cm<sup>3</sup>.  
Beide Stoffe entsprechen der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>. Obige Tabelle enthält die Mittelwerte aus je 3 Abkochen.

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. Dillthey, 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 1933<sup>1)</sup>.

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, Braak, van Niel, Baars, Elema, 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 grundsätzliche 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:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ , wobei je nach der Art der assimilierenden Zellen Wasser, Schwefelwasserstoff (grüne und purpurne Schwefelbakterien) oder organische Substanzen als Wasserstoffdonatoren fungieren (van Niel, Muller). 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 Edelmetallelektroden 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.

## RUNDSCHAU

Erzeugung extrem tiefer Temperaturen durch W. F. Giaque in Berkeley (Californien) und W. J. de Haas in Leiden. Es wurde bereits über Arbeiten von W. H. Keesom berichtet<sup>1)</sup>, 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.

Giaque 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 Giaque vorgeschlagen wurde. Es beruht auf folgendem: Bringt man eine paramagnetische Substanz mit der Suszeptibilität  $\chi$ /Masseneinheit in ein Magnetfeld von der Feldstärke  $H$ , so erfolgt eine Änderung der magnetischen Entropie  $s$ /Masseneinheit entsprechend der Beziehung  $(\frac{\partial s}{\partial H})_T = H(\frac{\partial \chi}{\partial T})_H$ . Die Abhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$  von der Temperatur ist bei nicht zu tiefen Temperaturen angenähert durch das Curiesche Gesetz  $\chi = \frac{1}{CT}$  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 Giaque Gadoliniumsulfat ( $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), de Haas außer diesem bei seinen letzten Versuchen Ceriumfluorid ( $\text{CeF}_3$ ), Dysprosiumsäthylsulfat und Ceriumäthylsulfat.

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

<sup>1)</sup> Auf Einladung der Dahlemer Institute der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 46, 343 [1933].