

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 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, 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 Gärungssakta 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:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{A} \rightarrow (\text{H}_2\text{O} + 2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ , wobei je nach der Art der assimilierenden Zellen Wasser, Schwefelwasserstoff (grüne und purpurne Schwefelbakterien) oder organische Substanzen als Wasserstoffdonatoren fungieren (van Niel, Müller). Alle wic-

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 Elemen 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 intermedial 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 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.

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  $\chi$ /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 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 ( $\text{CeF}_3$ ), Dysprosiumsäthylsulfat und Ceriumsäthylsulfat.

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].

befand sich in einem kleinen Glaskrüppchen, das von einem Vakuummantel umgeben und an einem dünnen Glaskrüppchen an einem Waagebalken aufgehängt war. Die Wandung des Vakuummantels war außen von flüssigem Helium von der Temperatur  $1,26^\circ$  abs. umgeben. Das Dewargefäß mit dem flüssigen Helium steckte zwischen den Polen des sehr großen Leidener Elektromagneten an einer Stelle, wo maximal eine Feldstärke von 31 Kilogaß und eine starke Inhomogenität des Feldes erzeugt werden konnte. Die Kraft  $K$  auf den Waagebalken ist proportional  $\chi_{\text{H}} \cdot x$ , wenn  $x$  die vertikale Richtung ist. Ihr wird das Gleichgewicht gehalten durch eine auf elektromagnetischem Wege erzeugte Kraft am anderen Ende des Waagebalkens. Die so gemessene Kraft ist also ein Maß für die Größe der Suszeptibilität und damit für die absolute Temperatur, sofern die Beziehung zwischen beiden bekannt ist.

Nachdem bei eingeschaltetem Magnetfeld die Kraft, also auch die Temperatur konstant geworden war, wurde das Magnetfeld erniedrigt, und zwar in verschiedenen Fällen bis auf 2,7 Kilogaß, 1 Kilogaß oder 0,5 Kilogaß. Aus der nunmehr gemessenen Kraft  $K$  kann man bei bekanntem Wert von  $\chi_{\text{H}}$  die Suszeptibilität  $\chi$  berechnen. Um aus ihr die Temperatur finden zu können, wurde die Beziehung zwischen  $\chi$  und  $T$  von *de Haas* zwischen  $7,2$  und  $1,3^\circ$  abs. experimentell bestimmt, wobei die absolute Temperatur z. B. aus dem Dampfdruck des flüssigen Heliums ermittelt werden kann. Diese Kurve wurde dann unter  $1,3^\circ$  abs. linear extrapoliert, so daß die ermittelten Temperaturen wegen der tatsächlich vorhandenen Krümmung der Kurve obere Grenzwerte darstellen.

*Giauque* erzielte bei seinen zusammen mit *MacDougal* angestellten Versuchen durch Entmagnetisierung von Gadoliniumsulfat eine Temperatur von  $0,25^\circ$  abs., *de Haas* unter Mitarbeit von *E. C. Wiersma* und *H. A. Kramers* mit Ceriumfluorid  $0,27^\circ$  abs., mit Dysprosiumsäthylsulfat  $0,17^\circ$  abs. und mit Ceriumäthylsulfat  $0,085^\circ$  abs.

Ein Bedenken steht, wie *de Haas* selbst betont, der Ermittlung der Temperatur entgegen: Sie wird sinnlos, wenn in dem erreichten Temperaturgebiet die verwendeten Substanzen etwa ferromagnetisch werden sollten, da dann eine Extrapolation der Beziehung zwischen  $\chi$  und  $T$  unmöglich ist. Ferner ist es leider so, daß die Methode, jedenfalls vorläufig, nicht gestattet, andere Untersuchungen bei den erreichten tiefen Temperaturen durchzuführen: Wegen der außerordentlich kleinen Wärmekapazität der verwendeten paramagnetischen Substanzen in den tiefen Temperaturen ist es nicht möglich, andere Körper mit auf die erreichten tiefen Temperaturen abzukühlen. *W. Meißner*. (23)

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends)

**Dr. G. Kappeler**, langjähriger Direktor der Städt. Chemischen Untersuchungsanstalt Magdeburg, feiert am 10. November seinen 60. Geburtstag.

**Prof. Dr. E. Zschimmer**, Vorstand des Silikathüttenlaboratoriums an der Technischen Hochschule Karlsruhe, feierte am 4. November seinen 60. Geburtstag.

**Ernannt**: Dr. E. Keeser, o. Prof. an der Universität Rostock, ab 1. November zum o. Prof. der Pharmakologie an der Universität Hamburg. — **A. Strobel**, Direktor der Kreisackerbauschule Triesdorf, zum Reg.-Rat und Leiter der Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in München zum 1. November. — **Gewerbechemierat Dr. Wenz**, Leiter der Versuchsanstalt für Bierbrauerei, Nürnberg, zu deren Vorstand.

**Habiliert**: Dr. R. Heinze, Vorstand des Instituts für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin, dortselbst am 28. Oktober.

**Verliehen**: Dr. W. Heisenberg, o. Prof. für Physik an der Universität Leipzig, die „Planck-Medaille“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. — Dr. St. Reiner, Kolloidchemisches Laboratorium der A. E. G., Kabelwerk Oberspree, Berlin, anlässlich der 6. Hauptversammlung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft für seine Arbeiten auf dem Gebiet des Kautschuks die Plakette der Gesellschaft. — Der Universität Halle-Wittenberg, wie anlässlich der Reformationsfeier mitgeteilt, vom preußischen Kultusministerium der Name „Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg“.

Einen Ruf erhielten: Prof. Dr. F. Kögl, o. Prof. der organ. Chemie an der Universität Utrecht, auf den Lehrstuhl für organische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin. — Prof. Dr. K. L. Wolff, Direktor des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Kiel, auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe als Nachfolger von Prof. Dr. G. Bredig.

Prof. Dr. G. Kappeler ist die planmäßige Professur für Chemische Technologie an der Technischen Hochschule Hannover als Nachfolger von Prof. Dr. F. Quincke<sup>1)</sup> übertragen worden.

Prof. Dr. Herzog, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem, ist in den Ruhestand versetzt worden.

**Ausland**. Prof. Dr. F. Arndt, Oxford, hat den Ruf auf die Chemische Professur an der Universität Stambul abgelehnt.

**Gestorben**: Prof. P. Roux, Direktor des Pasteur-Instituts, Paris, im 80. Lebensjahr.

## NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3)

**Der Chemie-Ingenieur**. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben. Herausgegeben von Prof. A. Eucken, Göttingen, und Prof. Dr. M. Jakob, Berlin, mit einem Geleitwort von Prof. Dr. F. Haber, Berlin. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

*Band I. Physikalische Arbeitsprozesse des Betriebes.*

Teil I. Hydrodynamische Materialbewegung. Wärmeschutz und Wärmeaustausch. 1933. 539 Seiten mit 287 Abb. Preis RM. 52,—; Lw. RM. 54,—.

Teil II. Mechanische Materialtrennung. 1933. 385 Seiten mit 246 Abb. Preis RM. 36,—; Lw. RM. 38,—.

Teil III. Thermisch-mechanische Materialtrennung. 1933. 327 Seiten mit 155 Abb. Preis RM. 30,—; geb. RM. 31,50.

*Band II. Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebes.*

Teil I. Kontroll- und Reguliereinrichtungen, Allgemeines und Gemeinsames. 1932. 208 Seiten mit 229 Abb. Preis RM. 17,—; Lw. RM. 18,60.

Teil II. Mengenmessungen im Betriebe. 1933. 274 Seiten mit 226 Abb. Preis RM. 26,—; Lw. RM. 27,60.

Der Studierende der Chemie wird im Unterricht darauf hingewiesen, daß die Übertragung eines im Laboratorium ausgearbeiteten Verfahrens in technischem Maßstab oft erheblich größere Schwierigkeiten biete als die erste Ausarbeitung. Worin aber diese Schwierigkeiten bestehen und insbesondere wie sie zielbewußt überwunden werden können, darüber erfährt der Studierende an den meisten Hochschulen wenig oder nichts. Diese Kenntnisse muß er sich später in der Praxis selbst erwerben, und er kann dies auch, sofern er in eine der großen Industrien eintritt, die für die weitere technische Durchbildung ihrer jungen Chemiker Sorge tragen können. Als Lücke in der Ausbildung empfindet diese Tatsache aber der junge, auf sich selbst gestellte Chemiker eines kleinen Betriebs, und nur technisch ungewöhnlich Begabte vermögen den vielseitigen Anforderungen gerade eines kleinen Betriebs aus sich selbst zu genügen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine zweckentsprechendere Ausbildung die Bereitwilligkeit zur Einstellung von Chemikern bei heute noch ablehnenden Industrien merklich erhöhen würde. Diese Verbesserung des Unterrichts kann nicht darin bestehen, daß die verschiedenen Industrien bis in Einzelheiten besprochen werden, wie es heute vielfach geschieht, einerseits wegen einer Überbelastung der Studenten, andererseits weil bei der besonderen Geheimhaltung gerade chemischer Verfahren der Hochschullehrer nur in seltenen Fällen in der Lage sein wird, aktuell und nicht bloß historisch zu sein. Es wird vielmehr die Aufgabe sein, die Wurzeln aufzusuchen, aus denen die Vielgestalt technischer Verfahren entspringt und diese dem Studenten in gründlicher und produktiv verwertbarer Weise zu übermitteln. Eine derartige Darstellung in Buchform wäre natürlich ebenso wertvoll für den Industriechemiker.

In dem vorliegenden Werk ist mit glücklichem Erfolg der Versuch gemacht worden, chemische Operationen der Industrie

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 46, 283 [1933].