

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

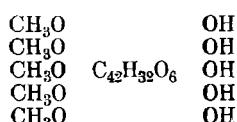
Öffentlicher Vortrag im Harnack-Haus am 6. Dezember 1933.

Prof. Dr. Franz Fischer: „Über die Verarbeitung der Kohle zu plastischen Massen und Gebrauchsgegenständen, ein Beispiel für praktische Folgen einer zunächst rein wissenschaftlichen Theorie, nämlich der Lignintheorie der Kohlenentstehung.“

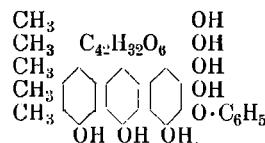
Vortr. berichtet zur Stützung seiner seit Jahren verfochtenen Lignintheorie über die im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung erzielten neuesten Forschungsergebnisse. Diese Forschungen erstreckten sich vor allem auf die Entstehung der Kohle aus abgestorbenem pflanzlichem Material, besonders jener Kohlen, die entsprechend ihrer noch heute ersichtlichen Struktur vorzugsweise aus holzigem Material entstanden sind. Die Lignintheorie, die hauptsächlich im Lignin, und nicht, wie andere Forscher annehmen, in der Cellulose den Ausgangsstoff für die Kohle sieht, fand nach Ansicht des Vortr. u. a. eine Stütze in der Feststellung, daß der Lignin gehalt, der im Fichtenholz ungefähr 30% beträgt, in den rheinischen Braunkohlenligniten auf 60–80% und in den Ligniten des Westerwaldes auf 93% „Lignin“ angereichert ist. Diese Beobachtungen in der Natur wurden durch experimentelle biologische Arbeiten im Laboratorium neuerdings, besonders durch quantitative in einem amerikanischen Laboratorium durchgeführte Versuche dahin ergänzt, daß die holzige Substanz von Mikroorganismen, wie Bakterien und Pilzen, meistenteils in der Weise angegriffen wird, daß ihr Hauptbestandteil, die Cellulose, wahrscheinlich auf dem Wege über die Verzuckerung aufgezehrt wird. Reinkulturen des die Rotsäule verursachenden Pilzes wurden auf gesundes Holz übertragen, und im Laufe eines Jahres konnten die amerikanischen Forscher nachweisen, daß die Cellulose weitgehend verbraucht war, hingegen das Lignin, das relativ widerstandsfähiger war, fast ganz erhalten blieb und die ursprüngliche Zellstruktur des Holzes erkennen ließ. Diese Befunde, d. h. eine selektive Ligninanreicherung auf Kosten einer Celluloseverarmung, wurden vom Vortr. an Wollgras aus einem Torfmoor nachgeprüft und bestätigt. Durch diese biologische Veränderung des abgestorbenen Holzes wird der Hauptteil des Rohmaterials gebildet, aus dem dann durch die sogenannte Inkohlung, die sich keineswegs bei hohen Temperaturen abgespielt zu haben braucht, im Laufe von Millionen von Jahren die heutigen Humuskohlen entstanden sind. Daß dabei die genannten Pilze und Bakterien eine ausschlaggebende Rolle gespielt haben und noch spielen, beweist der Nachweis der lebenden Pilze und Bakterien, die sowohl im Torf wie in der Braun- und Steinkohle gefunden und durch Kulturen festgestellt wurden.

Auf Grund dieser Feststellungen konnte man nicht mehr erwarten, daß man aus den Humuskohlen z. B. Zucker herstellen kann. Dagegen hat das Studium der Kohleentstehung zu der Erkenntnis geführt, daß man lignitische Braunkohle zu Produkten müsse verarbeiten können, für welche die Eigenschaften des früheren Lignins von Vorteil sind. Es ist bekannt, daß das Lignin für die Härte und Widerstandsfähigkeit des Holzes Bedeutung hat und daß beispielsweise die Schalen der Walnuß, die sich durch große Härte auszeichnen, besonders viel Lignin enthalten.

Es lag nun nahe, nachdem es bekannt war, daß Lignin in Phenol löslich ist, die an Lignin angereicherte Braunkohle, die sogenannte lignitische Braunkohle, mit Phenol in Reaktion zu bringen und zur Herstellung von preßbaren plastischen Massen zu verwenden. Vortr. schildert dann eingehend die Entwicklung des Verfahrens, worüber ja schon berichtet worden ist¹⁾. Ergänzend wäre noch nachzutragen, daß nach den neuesten Forschungsergebnissen von Brauns und Hibbert dem Lignin die folgende Molekularstruktur zukommt:



Das Phenollignin hat nach den Forschungsergebnissen der genannten Forscher die folgende Molekularzusammensetzung:



wobei zu bemerken ist, daß 12% Phenol fester am Lignin-Molekül gebunden sind.

Vortr. hat durch eingehende Vergleichsversuche an Hand des spezifischen Gewichtes ebenfalls gefunden, daß bei Verwendung von 12% Phenol bei 160° und 300 at Druck der beste Effekt bei den Preßmassen erzielt wird. Durch eine Reihe von Lichtbildern und durch ausgestellte Gegenstände wurde die Verwendung der neuen Preßmasse „Kolinit“ angedeutet und in Vergleich zu dem Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt „Bakelite“ gestellt. Es wurden Stäbe, Platten, Teller, Drehknöpfe, Schalterdosen und Akkumulatorenzellen aus Kolinit vorgeführt. Zusätze von Kautschuk wirkten sich hinsichtlich der Steifigkeit sehr vorteilhaft aus, die leichte Brennbarkeit wurde durch Zusätze von Ammonbromid herabgemindert.

Die Anwendung des Koliniten dürfte nach Ansicht des Vortr. hauptsächlich auf dem Gebiete zu suchen sein, wo die Billigkeit des Materials ausschlaggebend ist, also da, wo es sich um die Herstellung größerer Gegenstände handelt, und wegen der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Koliniten dürfte es sich auch zur Herstellung von Schaltern und Akkumulatorenkästen eignen.

25. Dahlemer Medizinischer Abend.

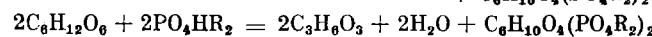
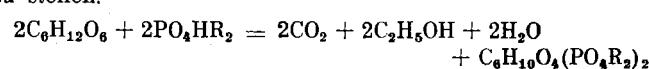
10. November 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Warburg, Berlin-Dahlem.

Ragnar Nilsson, Stockholm: „Die Funktion der Phosphorsäure bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau.“

Seit den Untersuchungen Hardens⁴⁾ weiß man, daß der glykolytische Zuckerabbau von einer Phosphorylierung des Zuckers begleitet ist. In Hefe und Muskel sind die Vorgänge beim Kohlenhydratabbau weitgehend analog. Embden beobachtete, daß auch im Muskel eine Phosphorylierung stattfindet und daß dabei wie in der Hefe teils die Harden-Youngsche Hexosediphosphorsäure und teils eine Hexosemonophosphorsäure entstehen. Wie die Hefegärung ist (nach Meyerhof) auch die Milchsäurebildung im Muskel an der Mitwirkung eines Co-Ferments gebunden. Das Co-Ferment der Hefe ist aber nicht identisch mit dem Co-Ferment des Muskels. Nach Lohmann wirkt im Muskel die Adenosintriphosphorsäure als Co-Ferment.

Von grundlegender Bedeutung für jede Theorie des glykolytischen Kohlenhydratabbaus ist die Parallelität, die zwischen der Phosphorylierung des Zuckers und der Bildung von Alkohol und Kohlensäure bzw. Milchsäure besteht. Zum Beispiel wird nach Meyerhof im glykolyserenden Muskelextrakt eine der gebildeten Milchsäure äquivalente Menge anorganisches Phosphat verbraucht. In dem Augenblick, wo entweder das anorganische Phosphat oder der freie Zucker verbraucht ist, fällt die bis dahin hohe und konstante Spaltungsgeschwindigkeit des Zuckers ab und kommt auf einen niedrigeren Wert, der durch die Aufspaltungsgeschwindigkeit der vorher gebildeten Hexosediphosphorsäure bestimmt wird. Im Muskel ist also die Milchsäurebildung mit einer Bildung von Hexosediphosphat verknüpft, genau ebenso wie bei der Gärung die Bildung von Alkohol und Kohlensäure mit der Bildung von Hexosediphosphat gekoppelt ist. Der Hardenschen Gleichung, die für die Gärung gilt, ist eine entsprechende Gleichung der Muskelglykolyse an die Seite zu stellen.



Die Umsatzgeschwindigkeit von Hexosediphosphat ist klein im Vergleich zu der Umsatzgeschwindigkeit der nicht phosphory-

¹⁾ Vgl. seinen Nobelpreisvortrag: „Bedeutung der Phosphate für die alkoholische Gärung“, diese Ztschr. 43, 205 [1930].

¹⁾ Vgl. Chem. Fabrik 6, 336 [1933].

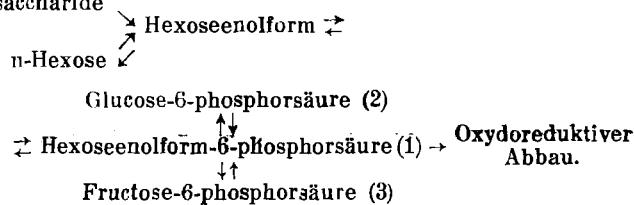
lierten Zucker. Eine Theorie des glykolytischen Abbauprozesses darf daher die *Harden-Youngsche Säure* nicht als Intermediärprodukt enthalten, sie muß vielmehr eine Erklärung für die Koppelung von Hexosezerfall und Hexosediphosphorsäurebildung geben.

Für die Frage, ob eine Hexosemonophosphorsäure der gesuchte intermediäre Ester sein kann, ist das Verhalten der Polysaccharide und der gewöhnlichen Hexosen bei ihrem Abbau von Bedeutung. Während Glykogen im Muskelextrakt direkt zu Milchsäure abgebaut wird, ist für den Abbau der Hexosen ein besonderer Aktivator (Hexokinase) erforderlich. Wird die Selbstgärung des Hefesaftes durch Zugabe von Natriumfluorid unterdrückt, so läßt sich ohne Zugabe von Zucker eine Hexosemonophosphorsäure (Robison-Ester) isolieren, die den Kohlehydratreserven der Trockenhefe entstammt. Aus den gewöhnlichen Hexosen wird unter diesen Bedingungen keine Hexosemonophosphorsäure gebildet.

Zur Bildung von Hexosemonophosphorsäure ist die Mitwirkung von Co-Ferment nicht erforderlich. Die Mitwirkung von Co-Ferment ist beim Abbau von Hexosemonophosphorsäure und bei der Bildung und Vergärung der Hexosediphosphorsäure erforderlich.

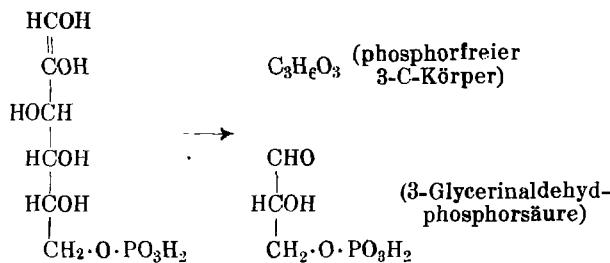
Die isolierten Hexosemonophosphorsäuren sind als Stabilisierungsprodukte einer intermediär auftretenden labilen Hexosemonophosphorsäure aufzufassen. Wenn unter besonderen Umständen die labile Hexosemonophosphorsäure nicht sofort weiter abgebaut werden kann, wandelt sie sich in stabilere Formen um. Als die intermediäre Hexosemonophosphorsäure wird der 6-Phosphorsäureester der Hexoseenolform betrachtet, der sich sowohl zu Glucose-6-phosphorsäure als auch zu Fructose-6-phosphorsäure stabilisieren kann. Der Robison-Ester sowie der Embden-Ester bestehen zur Hauptsache aus diesen beiden Komponenten. In dem Schema ist die Bildung der verschiedenen Hexosemonophosphorsäuren dargestellt.

Polysaccharide



Wird bei dem Polysaccharidabbau die Spaltung des intermediären Esters (1) unterdrückt (z. B. in der fluoridvergifteten Hefe), so geht dieser in die stabileren Formen (2) und (3) über. Hemmt man bei dem Abbau der gewöhnlichen Hexosen die Spaltung des intermediären Esters, so wird das Gleichgewicht zwischen n-Hexose und Veresterungsform zugunsten der normalen Hexoseform verschoben. Die stabilen Formen der Hexosemonophosphorsäuren (2) und (3) häufen sich dann nicht an.

Das Co-Ferment ist bei dem oxydoreduktiven Abbau beteiligt. So wirkt zum Beispiel Co-Zymase als Aktivator bei der Dehydrierung von Äthylalkohol, Äpfelsäure, Milchsäure, Citronensäure und Glutaminsäure. Nach Ansicht des Vortr. wird bei der Spaltung des Zuckermoleküls die Bindung zwischen C₃ und C₄ durch eine intramolekulare Oxydoreduktion unter Mitwirkung des Co-Ferments gesprengt.

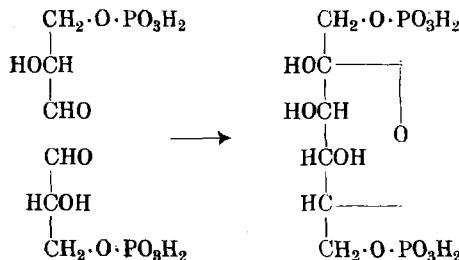


Durch Zugabe von Natriumfluorid zu gärendem Hefesaft wird die Spaltung der labilen Hexosemonophosphorsäure gehemmt. Wird aber unter diesen Bedingungen Acetaldehyd zugegeben, so geht die Reaktion weiter, indem die intermediären Spaltprodukte mit dem Acetaldehyd zusammen einer gemischten Oxydoreduktion unterliegen. Der Acetaldehyd wird zu Alkohol reduziert, und statt der 3-Glycerinaldehydphosphor-

säure entsteht die Glycerinsäure-Monophosphorsäure, die Votr. 1930 isolieren konnte.

Über die Konstitution des intermediären phosphorfreien 3-C-Körpers läßt sich nichts aussagen, es besteht die Möglichkeit, daß dieser im Sinne *Neubergs* weiter die Abbaureaktionen zu Milchsäure bzw. Alkohol und Kohlensäure durchläuft.

Von der 3-Glycerinaldehydphosphorsäure kondensieren sich nach Ansicht des Votr. je 2 Moleküle zu Hexosediphosphorsäure, wodurch die Gültigkeit der *Hardenschen Gleichung* erklärt würde.



Nach Versuchen von *Smythe* und *Gerischer* wird die 3-Glycerinaldehydphosphorsäure durch Lebedew-Saft vergoren. Es besteht also die Möglichkeit, daß diese Substanz beim Kohlehydratabbau intermediär auftritt.

Emden hatte neuerdings das Auftreten der Glycerinsäure-Monophosphorsäure in fluoridvergifteten Muskelextrakten nach Zugabe von Glykogen sichergestellt. Er entwickelte auf Grund dieses Befundes eine Theorie²⁾ über den Verlauf der Glykolyse, die sich von der Theorie des Votr. dadurch unterscheidet, daß *Emden* die *Harden-Youngsche Säure* als wirkliches Intermediärprodukt beim glykolytischen Kohlehydratabbau annahm.

Herbstversammlung des Institute of Metals

Birmingham, 18. bis 21. September 1933.

Präsident: Sir Henry Fowler.

Die Jubiläumstagung fand an derselben Stelle statt, wo vor 25 Jahren die erste Herbstversammlung tagte.

W. Rosenhain, London: „Fortschritte der Metallkunde 1908 bis 1933.“

In seinem kritischen Überblick behandelte der frühere Präsident des I. M. die von der Gesellschaft bisher besonders gepflegten Arbeitsgebiete. Dabei treten neuere Legierungsuntersuchungen, Arbeiten über die Entgasung von Schmelzen und Fragen der Korrosion, des Oberflächenschutzes und der Korrosionsermüdung in den Vordergrund. Bemerkenswert ist die Verknüpfung neuerer Beobachtungen über Gitterstörungen an Grenzflächen aller Art, auch Gleitflächen, mit *Beilbys* Amorphehypothese. —

D. Stockdale, Cambridge: „Die Konstitution der aluminiumreichen Al-Cu-Legierungen oberhalb 400°.“

Die bisher als intermetallische Verbindung im engeren Sinne angesehene Phase CuAl₂ hat nach metallographischen Untersuchungen einen Homogenitätsbereich von rund 1 Gew.-% bei 550°, der bei tieferen Temperaturen schmäler und kupferreicher wird, überall aber kupferärmer ist, als der Formel entspricht. —

A. G. E. E. und D. Shoykot, Leningrad: „Die Konstitution der aluminiumreichen Al-Ag-Legierungen.“

Das Zustandsschaubild ist metallographisch, röntgenographisch und durch Härtemessungen, besonders im Bereich der Zusammensetzung Ag₃Al, geklärt. Es ergeben sich gewisse Analogien zu den Systemen Cu-Al und Au-Al. Eine vollständige Deutung der Umwandlungsvorgänge und Härtungserscheinungen steht noch aus. —

H. W. Brownson, Maurice Cook und H. J. Miller, Birmingham: „Eigenschaften einiger aushärtbarer Kupferlegierungen mit Nickel- und Aluminiumzusätzen.“

Eine umfangreiche technische Untersuchung über die Wirkung von Al-Zusätzen in kupferreichen Cu-Ni-Legierungen. Die stärksten Aushärtungswirkungen wurden bei Legierungen mit mindestens 0,5% Al und 2,0% Ni (allgemein günstigstes Verhältnis Al : Ni wie 1 : 4) beobachtet. —

²⁾ Siehe das Referat in dieser Ztschr. 46, 220 [1933].