

In gemeinsamer Arbeit mit *H. Kahmann* wurde eine Untersuchung der Kinetik des Bewegungsablaufes begonnen, um ein Bild über die als Ursache zugrunde liegende „Reaktion“ zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde eine besondere Methodik ausgearbeitet, die zum erstenmal eine exakte Messung von Geschwindigkeit und zurückgelegter Weglänge der Spermatozoen während des gesamten Bewegungsablaufes erlaubt. Die Methode besteht in mikrokinematographischer Registrierung der Bewegung und graphischer beziehungsweise rechnerischer Auswertung der erhaltenen Filme. Es wurde dabei nicht nur das Bild der Spermatozoenbahnen in ihrem horizontalen Verlauf gewonnen, sondern es glückte, gleichzeitig die dritte Dimension zu erfassen. Durch eine besondere Anordnung der Optik des Mikroskops wurde erzielt, daß die Spermatozoen optische Beugungsbilder ergaben, aus deren Größe und Form die jeweilige Tiefenlage des einzelnen Spermatozoons recht genau (auf $\pm 4\mu$) errechnet werden konnte. So gelang es, zu vollständigen räumlichen Bahnkurven der Spermatozoen zu kommen. Aus diesen ist unschwer die Geschwindigkeit für jeden Zeitpunkt zu errechnen. Betrachtet man nun die Geschwindigkeit als Funktion der Zeit, so ergeben sich recht einfache Kurven; sie sehen dem Bild des Ablaufs monomolekularer Reaktionen nicht unähnlich. Für eine nähere Diskussion ist aber noch eine Erweiterung des bis jetzt ausgewerteten Versuchsmaterials notwendig.

Es konnte auch gezeigt werden, daß die Temperatur einen erheblichen Einfluß auf den Geschwindigkeitsabfall der Bewegung besitzt, jedoch reicht zur genauen Festlegung des Temperaturkoeffizienten, die natürlich nur auf Grund umfassender Mittelwertsbestimmungen erfolgen kann, der Umfang der bis jetzt errechneten Daten noch nicht aus.

Schließlich wurde die Befruchtungstüchtigkeit der Spermatozoen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Phasen des Bewegungsablaufes, das heißt für verschiedene Momentangeschwindigkeiten untersucht. Dabei ergab sich, daß die Befruchtungstüchtigkeit, als Funktion des Zeitablaufes der Bewegung betrachtet, ein ganz überraschend getreues Abbild der jeweiligen Spermatozoengeschwindigkeit ist. Diese Tatsache zeigt einerseits, welcher Grad von Realität den erhaltenen Geschwindigkeitskurven zukommt, und erweist andererseits, daß die Ermittlung der Spermatozoengeschwindigkeit zu exakten Voraussagen über ihre Befruchtungstüchtigkeit befähigen kann.

Durch Vorführung eines Filmes wurden im Vortrag die Erscheinung der Bewegungsauslösung, der Einfluß der Acidität auf die Bewegung und das Prinzip der dreidimensionalen Lagebestimmung der Spermatozoen demonstriert.

209. Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 4. Mai 1935.

Prof. Dr. G. Jander, Greifswald: „Über die Phosphorwolframsäuren und verwandte hochmolekulare anorganische Verbindungen.“

Nach einem kurzen Hinweis auf das neuerliche Interesse vieler Chemiker und Physikochemiker für diese Körperklasse und auf die zahlreichen, älteren Untersuchungen über die Heteropolysäuren, gab der Vortr. einen Überblick über die Bildungsweise, die analytische Zusammensetzung und die charakteristischen Eigenschaften der Heteropolysäuren und ihrer Salze. Es wurden kurz die Untersuchungsmethoden beschrieben, mit denen die Komponenten der Heteropolyverbindungen auf ihr Verhalten in wäßrigen Lösungen bei verschiedener $[H^+]$ untersucht wurden.

Diese Methoden werden am Beispiel des Überganges der Monowolframationen (im alkalischen Gebiet) in die äußerst beständigen Hexawolframationen (im sauren Gebiet) erläutert.

Der Zusammenhang zwischen der Bildung der Hexawolframationen und der Bildung der Phosphorwolframsäuren aus den Hexawolframationen und den monomolekularen Phosphationen wird auf Grund spezieller Diffusionsmessungen erklärt. Als Bausteine der Phosphorwolframsäuren ergeben sich danach: 1. die Hexawolframsäure, 2. die 1-Hexawolframsäure-1-Phosphorsäure und 3. die Phosphorsäure.

Manche aus Lösungen verschiedener $[H^+]$ kristallisiert zu erhaltenden Salze von Phosphorwolframsäuren scheinen auf

den ersten Blick ungeordnete, beliebige Verhältniszahlen von Metallsäure zu Metalloidsäure aufzuweisen. Es wird gezeigt, daß sich fast alle Formeln, auf Grund präparativer Untersuchungen, in ein neues Schema einordnen lassen, in dem die 3 oben erwähnten Bausteine in verhältnismäßig einfachen, ganz-zahligen Verhältnissen den Verbindungen zugrunde liegen. Der Vortr. berichtet dann über die Kondensation der 1:12- und 2:18-Phosphorwolframsäuren und ihre speziellen Reaktionen.

Auf Grund ausgedehnter Messungen der Lichtabsorption an sauren und alkalischen Lösungen der Metalloidsäuren (Kieselsäure, Tellursäure) wird, in ähnlicher Weise wie das *Hantzsch* für die Salpetersäure gezeigt hat, das Vorhandensein zweier Säureformen gefunden. Eine Form mit normalen sauren Eigenschaften, die andere Form, die im sauren Gebiet auftritt, mit Hydroxylgruppen mehr alkoholischen Charakters, die der völligen Kondensation, z. B. mit der Hexawolframsäure, zugänglich sind. Die sauren Eigenschaften der Heteropolysäuren gehen nicht aus von den Stammsäuren, sondern von OH-Gruppen der umgebenden Metallsäuren.

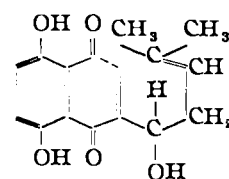
Die *Miolati-Copaux-Rosenheimsche* Theorie, die sich für die Bildung z. B. der Phosphorwolframsäure 1:12 auf die *Wernersche* Koordinationslehre, eine Phosphorsäure vom Typ $P(OH)_3$ und auf das Vorhandensein von Pyrowolframsäuregruppen stützt, ist durch die Gesamtheit der Untersuchungen als überholt und experimentell unbeweisbar abzulehnen. Die 1:12-Phosphorwolframsäure ist aus 2 Hexawolframsäuren und einer Phosphorsäure durch Kondensation entstanden.

Die röntgenographischen Untersuchungen *Keggins* lassen an der 1:12-Phosphorwolframsäure erkennen, daß die 4 Ecken des Phosphorsäuretetraeders mit je 3 Wolframsäureoktaedern besetzt sind. Außerdem haben je 3 Wolframsäureoktaeder unter sich gemeinsame Kanten und zwei gemeinsame Ecken mit den nächsten 3 Wolframsäureoktaedern. Die bevorzugte Stellung der Hexawolframsäure kommt noch nicht restlos zum Vorschein; möglicherweise sind die äußerst schwierigen und langwierigen Bestimmungen aus den Röntgenogrammen für die erörterte Struktur doch noch nicht endgültig richtig, und die Diskussion einer anderen Struktur, die der Hexawolframsäure besser entspricht, bleibt vorläufig offen.

Aussprache: Tammann, Bantlin, Manegold, Wedekind und Windaus. —

Dr. Hans Brockmann, Göttingen: „Über die Konstitution des Shikonins und Alkannins.“

Aus der Alkannawurzel wurde zum ersten Male Alkannin in reinem Zustand isoliert. Es kristallisiert in braunroten Blättchen vom Schmp. 148°. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen stimmen auf die Formel $C_{16}H_{16}O_6$. Bei der Iso-propylenbestimmung nach *Kuhn* und *Roth* werden 0,8—0,9 Mol Aceton erhalten. Alkannin besitzt also eine Iso-propylenidegruppe. Beim oxydativen Abbau mit Ozon entsteht 1,4-Dioxy-phthalsäure. Alkannin ist, was bisher unbekannt war, optisch aktiv, die spezifische Drehung für das Licht der Cadmium-Quecksilber-Lampe beträgt $[\alpha]_D^{20} = -168^\circ$. Spektroskopisch ähnelt das Alkannin auffällig dem Naphthazarin. Durch oxydativen Abbau mit Permanganat wurde α -Methoxy-iso-amyllessigsäure erhalten, die durch oxydativen Abbau zu Iso-capron-aldehyd nachgewiesen wurde. Für Alkannin ergibt sich daraus folgende Formel.



Alkannin ist isomer mit dem von *Majima* und *Kuroda* aus der Shikonwurzel isolierten Shikonin. Shikonin stimmt in allen Eigenschaften mit Alkannin überein, dreht aber nach rechts und besitzt die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +137^\circ$. Es schmilzt bei 143°. Die von *Majima* und *Kuroda* aufgestellte Formel kann wegen der optischen Aktivität nicht richtig sein. Alkannin und Shikonin gehen bei der Behandlung mit 2%iger methylalkoholischer Salzsäure in ein und denselben Methyläther vom Schmp. 107° über. Daraus und aus den übereinstimmenden chemischen Eigenschaften ist zu schließen, daß

in Alkannin und Shikonin zum ersten Male bei einem optisch aktiven Naturfarbstoff beide Antipoden in der Natur aufgefunden worden sind. Bestätigt wird dieser Schluß durch die Tatsache, daß Alkannin und Shikonin ein echtes Racemat geben, wie aus der Schmelzpunktskurve und den Löslichkeits-eigenschaften hervorgeht.

Bei der Behandlung mit Alkalien und Säuren geht Alkannin in ein Anhydro-alkannin $C_{16}H_{14}O_4$ über, bei der Einwirkung von $SnCl_4$ entsteht Cyclo-alkannin. Bei der katalytischen Hydrierung von Alkannin und Shikonin wird 2-Iso-hexyl-naphthazarin erhalten, dessen Konstitution durch Abbau zu Iso-amyl-essigsäure sichergestellt werden konnte.

2-Iso-hexyl-naphthazarin ist identisch mit einem neu aufgefundenen pflanzlichen Naphthazarinfarbstoff, der durch chromatographische Adsorptionsanalyse vom Alkannin abgetrennt werden konnte und Alkannan genannt wurde.

Aussprache: Micheel, Skita, Tschesche, Windaus.

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 6. Mai 1935.

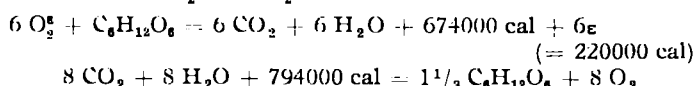
Vorsitz: R. Kuhn.

H. Kautsky, Heidelberg: „Chlorophyll-Fluoreszenz und Kohlensäureassimilation.“

Belichtet man ein im Dunkeln gehaltenes frisches normales Blatt mit U.-V.-Licht, so sendet das Blatt Fluoreszenzlicht aus, dessen Intensität folgenden zeitlichen Schwankungen unterworfen ist: beim Eintritt der Belichtung fluoresciert das Blatt schwach (Energie A), innerhalb etwa 1 sec bei 25° steigt die Intensität an bis zu einem Maximum (B); im Verlauf der folgenden Minute fällt die Intensität zunächst langsam, dann schneller und dann wieder langsamer auf einen niedrigen Wert (C) ab, der dann konstant bleibt. Dies wird demonstriert. Verdunkelt man nach Erreichung von B, so wird der „normale Dunkelzustand“ nach etwa 1 min wieder erreicht (Fluoreszenzprobe als Indicator). Verdunkelt man nach Erreichung von C, so benötigt man etwa 20 min zur Wiedererreichung des Dunkelzustandes. Es wurde gefunden, daß Variation der CO_2 -Konzentration der umgebenden Atmosphäre innerhalb vernünftiger Grenzen, d. h. solange die Assimilation nicht irreversibel geschädigt wird, diese Fluoreszenzerscheinungen nicht beeinflusst. Dagegen ändern sich diese Erscheinungen, wenn man mit dem Sauerstoffdruck erheblich heruntergeht. Bei einer Konzentration von 0,01 % O_2 ist die Anfangsfluoreszenz A erheblich größer als in Luft, und der Anstieg bis B verläuft langsamer. Bei der O_2 -Konzentration 0 fluoresciert das Blatt sofort mit maximaler Helligkeit, deren Intensität nicht mit der Zeit absinkt. Die Fluoreszenztilgung ist also auf die Anwesenheit von O_2 zurückzuführen. Da Fluoreszenztilgung durch O_2 aus zahlreichen Beispielen bekannt ist (die Tilgung wird an Trypaflavin, das an Kieselsäure adsorbiert ist, demonstriert), könnte man zunächst vermuten, daß angeregtes Chlorophyll (Ch) direkt mit O_2 reagiert. Diese Annahme wird indessen den beobachteten Erscheinungen nicht gerecht. Vortr. vermutet vielmehr, daß O_2 zunächst an gewissen Punkten a der Oberfläche, an der sich das Chlorophyll befindet, zu aO_2 adsorbiert wird. Es herrscht also ein Gleichgewicht $O_2 + a \rightleftharpoons aO_2$. aO_2 kann durch angeregtes Ch in aO_2^* verwandelt werden: $Ch^* + aO_2 \rightarrow Ch + aO_2^*$. Narkotica wie Phenylurethan verdrängen O_2 von der Oberfläche und bewirken daher, daß keine Fluoreszenztilgung eintritt, die ja auf die Reaktion von Ch^* mit aO_2 zurückzuführen ist. Wird O_2 aus dem Gasraum entfernt, so kann ebenfalls keine Fluoreszenztilgung eintreten. — Die Bindung von aO_2^* muß fester sein als die von aO_2 , da auch bei sehr niedrigen Sauerstoffdrücken mit anfänglich erhöhter Fluoreszenz (d. h. wenig aO_2) die Tilgung allmählich aufhört (Bildung von aO_2^*). Verdunkelt man nach Erreichung der maximalen aO_2^* -Menge, d. h. im Punkte B, so zerfällt aO_2^* , es bildet sich wieder aO_2 und der normale Dunkelzustand ist wieder erreicht. Der Zerfall von aO_2^* erweist sich in Übereinstimmung mit dem Dissoziationsgleichgewicht als temperaturabhängig, er wird durch HCN nicht gehemmt. — Die Fluoreszenztilgung von B bis C läßt sich so deuten, daß sich durch den Verbrauch von O_2^* ein Stoff bildet (Aktivator eines Katalysators?), der das Verschwinden von O_2^* beschleunigt.

Die Wirkung des Katalysators wird durch HCN gehemmt, in Gegenwart von HCN bleibt die Fluoreszenz von B bis C und weiterhin konstant hoch. Man kann auch nach Erreichung von C HCN zugeben, und bemerkt ein sofortiges Ansteigen der Fluoreszenz auf den Wert von B. Der Aktivator ist längere Zeit beständig, wodurch sich die längere Dunkelzeit erklärt, die nach Erreichung von C erforderlich ist, um den normalen Dunkelzustand wieder herbeizuführen.

Diese aus den Versuchen gewonnenen Vorstellungen stehen im Einklang mit den Assimilationsuntersuchungen von O. Warburg, aus denen hervorging, daß eine „Hellreaktion“ (abhängig von Lichtintensität, gehemmt durch Narkotica, nicht abhängig von der Temperatur) und eine „Dunkelreaktion“ (Blackmansche Reaktion, temperaturabhängig, gehemmt durch HCN) zu unterscheiden sind. — Nach Ansicht des Vortr. wird O_2^* im Blatt zu einer Oxydation verwendet, und die aus dieser Oxydation gewonnene Energie wird zur Reduktion der CO_2 verwendet. So paradox diese Reaktionsfolge zunächst erscheint, so wird sie doch verständlicher, wenn man bedenkt, daß die Zelle ihren Energiebedarf stets aus Oxydationsreaktionen deckt. Folgender Befund steht mit der Annahme, daß O_2^* für eine Oxydationsreaktion verbraucht wird, im Einklang. Eine auf einem Deckglas ausgeschmierte Algensuspension zeigt bei Belichtung kaum einen Fluoreszenzanstieg und sehr bald wieder die normale Tilgung (Zustand C). Führt man durch Auflegen eines 2. Deckglases auf die Suspension O_2 -Mangel herbei, so treten Fluoreszenzänderungen auf, die den am Blatt beobachteten sehr ähnlich sind. Zieht man aber nach Erreichung von Zustand B das 2. Deckglas fort, so tritt sofort Tilgung ein. — Da die Energie von O_2^* , wie man aus anderen Untersuchungen weiß, 37 000 cal beträgt, würde nach folgender Reaktion bei Oxydation von 1 Mol Glucose mit O_2^* Energie zum Aufbau von $1\frac{1}{3}$ Mol Glucose aus CO_2 und H_2O frei:



Vortr. streift sodann die Theorie von J. Frank, die das Auftreten von 4 Oxydationsstufen des Ch annimmt. Die Assimilationstheorie von Frank erklärt indessen nicht die Unabhängigkeit der Fluoreszenztilgung von der CO_2 -Konzentration und die Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration, sowie die verschiedene Länge der zur Wiederherstellung des normalen Dunkelzustandes erforderlichen Pausen nach Erreichung der Zustände B und C.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Ernannt: Ministerialrat i. R. Dr. E. Seidl, Berlin, zum Präsidenten des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin-Dahlem. — Priv.-Doz. Dr. F. Stather, Direktor der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg, mit Wirkung vom 18. Mai zum nichtbeamteten a. o. Prof. in der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden.

Prof. Dr. P. Debye, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Leipzig, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl für Physik an der Universität Berlin als Nachfolger von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Nernst erhalten.

Dr. P. A. Thiessen¹⁾, o. Prof. für anorganische und physikalische Chemie, insbesondere Kolloidchemie in der naturwissenschaftlichen und philosophischen Fakultät und Direktor des Chemischen Instituts der Universität Münster, ist ab 1. Mai 1935 die Stelle eines Direktors des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, als Nachfolger von Prof. Dr. G. Jander²⁾ übertragen worden. Gleichzeitig wurde er zum o. Prof. in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin ernannt.

Gestorben: Direktor B. Heckmann, Begründer der Steingutfabrik Sörnewitz A.-G. und der Firma Deutsche Tonwarenfabrik G. m. b. H. Dommitzsch. — Dr. M. Herder, Chemiker und Betriebsleiter bei der „Sachtleben“ Aktiengesellschaft für Bergbau und chemische Industrie, Werk Homberg (Niederrhein) im Alter von 59 Jahren.

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 192 [1935]. ²⁾ Ebenda 48, 205 [1935].