

brauchbar sein soll, erfordern ein Erhitzen weit über den Schmelzpunkt des Paraffins hinaus. Die Salbe würde über die Glasfilterplatte fließen und ihre Poren verstopfen. Infolgedessen blieb die Platte mit dem Unterteil des Apparates verschmolzen, aber sie füllt seine obere Öffnung zur Vermeidung des „toten“ Raumes nunmehr vollkommen aus. (Vgl. unstehende Abbildung.) Der „Neue Stefi“ (Lieferfirma: Membranfilter G. m. b. H., Göttingen) ist für quantitative Untersuchungen der Filtrationsrückstände wie der Filtrate ausgezeichnet geeignet und wird den Bakteriologen ebenfalls sehr gute Dienste leisten. Die Oberteile zum Apparat können verschieden groß sein (25, 50 und 100 cm² Fassungsvermögen).

[A. 11.]

Schrifttum.

Brunck, Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. *Z. analyt. Chem.* **45**, 541 [1906]. — E. J. Ericson, A new method of separating zinc from cadmium and the latter's determination jodometrically. *Ind. Engng. Chem.* **9**, 671 [1917]. — A. R. Jayson und R. E. Oesper, The influence of added substances on the endpoint in the jodometric titration of H₂S. *Ebenda* **9**, 975 [1917]. — W. Ohle, Organische Kolloide in ihrer Wirkung auf den Stoffhaushalt der Gewässer. *Naturwiss.* **23**, 480 [1935]. — J. Tillmans, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. d. S. Verlag W. Knapp, 1915. — L. W. Winkler, Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in natürlichen Wässern. *Z. analyt. Chem.* **40**, 772 [1901]; **52**, 641 [1913].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts
für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 3. Februar 1936.

Vorsitz: R. Kuhn.

F. Lichholtz, Heidelberg: „Über katalytische Metallwirkungen im Organismus.“

Katalytisch wirkende Kupferionen werden durch Zufügung von Komplexbildnern in unwirksame Komplexe übergeführt. Als Komplexbildner eignen sich z. B. Aminosäuren, Brenzcatechidisulfosäure und 8-Oxychinolinsulfosäure. Da diese und andere Komplexbildner die Glykolyse von Carcinomgewebe in Konzentrationen, in denen die Atmung noch nicht beeinflußt wird, hemmen, wird die Mitwirkung von Kupfer bei der Glykolyse als wahrscheinlich angesehen. — Kupferionen wirken bei intravenöser Injektion giftig. Durch gleichzeitige Injektion von Komplexbildnern kann eine entgiftende Wirkung erzielt werden.

Eisenionen bewirken bei der intravenösen Verabreichung zusammen mit der an sich gut verträglichen Pyrogalloldisulfosäure die Bildung giftiger Substanzen, vermutlich durch Oxydation gebildete Chinone. Diese Reaktion läßt sich zur Bestimmung der Resorption des Eisens aus dem Verdauungskanal verwenden. Es wurde in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen gefunden, daß Ferro-Ionen, wie sie auch aus metallischem Eisen in der sauren Magenflüssigkeit entstehen, besonders gut resorbiert werden. Die scheinbar überraschend gute Resorption von Ferri-Eisen in Form des Citronensauren Salzes wird durch die aktivierende Wirkung der Citronensäure auf die katalytische Oxydation der Pyrogalloldisulfosäure erklärt.

Antimonverbindungen wie Fuadin wirken am Tier auf Leberegel tödlich. Da in vitro kaum eine giftige Wirkung zu sehen ist, hingegen in vivo unwirksame Metalle wie Arsen, Kupfer, Mangan u. a. in vitro Leberegel schon in kleinen Konzentrationen abtöten, nimmt Vortr. an, daß Fuadin den eigentlichen Wirkstoff im Organismus auf katalytischem Wege bilde.

Aussprache: Kulin hob hervor, wie wichtig die Klärung der Frage ist, ob die Metalle selbst im Wirkstoff enthalten sind oder nicht. Bei der vom Vortr. angeführten Eisenkatalyse scheint die Giftwirkung dem metallfreien Chinon (vielleicht ein o-Chinon, wie es bei der Purpurogallinbildung aus Pyrogallol zunächst entsteht) zuzukommen. — Meyerhof vertrat die Ansicht, daß die mitgeteilten Versuche nicht zur Annahme einer Kupferkatalyse bei der Glykolyse des Carcinomgewebes berechtigen. Daß Hexosediphosphorsäure und Glycerinaldehyd — 2 vom Vortr. als wirksam bezeichnete Komplexbildner — die Milchsäurebildung des Carcinomgewebes hemmen, wird bezweifelt, da diese Stoffe die Glykolyse anderer Zellen und Zellextrakte nicht hemmen. Zudem dringt Hexosediphosphorsäure nicht in die Zellen ein, so daß es sich nicht um eine Wirkung auf ein intrazelluläres Ferment handeln kann. — Lohmann wies darauf hin, daß Adenylpyrophosphorsäure einen beständigen Kupferkomplex bildet und trotzdem die Milchsäurebildung, auch beim Carcinom, steigt, aber nicht hemmt. — Vortr. betonte zum Schluß den hypothetischen Charakter seiner Ausführungen zu dieser Frage.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

212. Sitzung am 18. Januar 1936.

W. Noll, Hannover: „Synthetische Untersuchungen über die Bildung der Tonminerale“¹⁾.

Auf dem Wege über die Synthese sollten Anhaltspunkte für die natürlichen Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit („Tonminerale“) sowie Pyrophyllit und Zeolithen gewonnen werden. Die Synthese der Minerale läßt sich durch Erhitzen von Tonerde- und Kieselsäurehydraten mit Wasser oder Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxyden im Bereich von 200—500° und 15—500 at durchführen. Die fast ausschließlich kryptokristallinen Reaktionsprodukte werden röntgenographisch identifiziert.

Kaolin entsteht bis 400° in neutralen alkalifreien oder sauren, alkalihaltigen Lösungen, unabhängig vom Tonerde-Kieselsäure-Verhältnis. Pyrophyllit entsteht in gleichen Lösungen in kieselsäurerreichen Systemen von 400° aufwärts. Montmorillonit erscheint vorwiegend in alkali- (erdalkali-) haltigen alkalischen Lösungen. Vollständiger Umsatz zu Montmorillonit ist an gewisse optimale Hydroxydkonzentrationen gebunden. Sericit schließt sich in kalihaltigen alkalischen Systemen mit steigender Kalikonzentration an Montmorillonit an. Analcim wird bei hoher Na-Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen wie Montmorillonit erhalten.

Reaktionen analog den untersuchten spielen sich in der Natur bei der hydrolytischen Umwandlung primärer Silicate ab. Ob dabei das eine oder das andere der untersuchten Minerale entsteht, hängt nach den Ergebnissen der Synthese wesentlich von dem Alkali- (erdalkali-) Entzug bei der Hydrolyse sowie der pH-Stufe der einwirkenden Lösungen (bei Pyrophyllit auch von der Temperatur) ab. In den natürlichen Vorkommen erscheinen die Voraussetzungen für die experimentell festgestellten Bildungsbedingungen bestens erfüllt.

H. Albers, Hannover: „Die Chemie der Cozymase.“

Vortr. gibt zunächst eine kurze Begriffsbestimmung der für die Enzymchemie wichtigen Bezeichnungsweisen. Zur Vereinheitlichung wird in Übereinstimmung mit von Euler, Stockholm, vorgeschlagen, die bekannten und eingeführten Begriffe Cozymase, Apozymase und Holozymase sinngemäß auf die allgemeine Enzymchemie zu übertragen: das vollständige Molekül eines Enzyms, das Holoenzym, ist in einer offenbar stöchiometrischen Gleichgewichtsreaktion durch Vereinigung einer niedermolekularen Komponente, des die Wirkungsgruppe enthaltenden Coenzym, mit einer spezifischen hochmolekularen Trägerkomponente, dem Apoenzym, entstanden^{1a)}.

Die Cozymase, das Coenzym der alkoholischen Gärung, greift in zwei Gruppen von Vorgängen ein: in die Dehydrierungen und in die Phosphorylierung. In jüngster Zeit ist es von Euler, Albers und Schlenk²⁾ gelungen, weitgehende Einblicke in das Cozymasemolekül zu erhalten. Durch sys-

¹⁾ Vgl. auch Hofmann Endell u. Wilm, Röntgenograph. u. kolloidchem. Untersuchungen über Ton, diese Ztschr. **47**, 539 [1934].

^{1a)} Über Wesen und Wirkung der Cofermente, der Aktivatoren und der Komplementstoffe, vgl. Albers, diese Ztschr. **49**, 194 [1936].

²⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **284**, 1; **287**, 1 [1935].

matische Verbesserungen der Ausbeuten im Vorreinigungsverfahren³⁾ und durch die Endreinigung über ein Cuprosalz wurden Cozymasepräparate eines bisher nicht erreichbaren Reinheitsgrades (ACo 400 000) erhalten. Eine Steigerung des Wirkungswertes konnte durch angeschlossene Reinigungsvorgänge nicht mehr erreicht werden, die Analysen verschiedener Präparate zeigten übereinstimmend deren einheitliche Zusammensetzung an. Die berechnete Formel $C_{24}H_{34}(32)O_{18}N_8P_2$ weist auf eine Verschiedenheit von der bei der Dehydrierung des Robinson-Esters wirksamen Warburgschen Co-Dehydriase II ($C_{21}H_{28}O_{17}N_7P_3$) hin.

Die Cozymase wird als ein Dinucleotid aufgefaßt. Fünf ihrer acht N-Atome sind als Adenin gebunden, zwei weitere gehören einer basischen Komponente an, die nach der Hydrolyse als Nicotinsäureamid isolierbar ist. Der Hydrolyserückstand enthält Pentose und Phosphorsäure, er ist nicht einheitlich zusammengesetzt. Die Cozymase verbraucht bei der elektrometrischen Titration pro Atom Phosphor ein Äquivalent Lauge, die beiden Phosphorsäureester sind also (wahrscheinlich) zweifach verestert.

Die katalytisch aktiven Zentren — die Wirkungsgruppen — des Cozymasmoleküls werden diskutiert. Die Cozymase ist enzymatisch hydrierbar (von Euler, Adler und Hellström⁴⁾), das Hydrierungsprodukt ist nicht autoxydabel. In Analogie zu Warburgs Coenzym liegt auch in der Cozymase im Nicotinsäureamidanteil die Wirkungsgruppe für die Oxydoreduktionskatalyse, die Wasserstoffübertragung, vor. Damit in Zusammenhang steht das Wirken der Cozymase als Co-Dismutase⁵⁾; für die Aufstellung eines befriedigenden Gärungsschemas kann dieses Verhalten besonders fruchtbar sein. Auf Grund der glykolytischen Wirksamkeit alkalibehandelter Präparate, die in der Gärung unwirksam sind⁶⁾, wird geschlossen, daß der Adenylsäureanteil des Cozymasmoleküls die Wirkungsgruppe für die Phosphorylierung darstellt.

Bei der Cozymase sind im selben Coenzymmolekül zwei Wirkungsspezifitäten vereinigt, eine in der Enzymchemie durchaus neuartige Erscheinung; die Substratspezifität wird allein durch das Apoenzymmolekül bedingt.

K. Storch, Hann.-Münden: „Über verschiedene Isolierungsformen des Lignins, im besonderen von Fichte und Buche.“

Nach verschiedenen Darstellungsmethoden erhaltene Ligninpräparate weichen nicht nur in den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten und im Methoxylgehalt voneinander ab, sondern zeigen auch im übrigen zuweilen ein recht unterschiedliches Verhalten. Es erscheint deshalb wichtig, daß das von Engel und Wedekind zuerst dargestellte Dioxan-Lignin der Fichte bei der Elementaranalyse die gleichen Zahlen wie sorgfältig bereitetes Schwefelsäure-Lignin ergibt. Auch der Methoxylgehalt weist keine Unterschiede auf. Ferner stimmen die bei der Hydroxylgruppenbestimmung gefundenen Werte überein. Im Gegensatz zum Schwefelsäure-Lignin ist Dioxan-Lignin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Eine vom Dioxan- und Schwefelsäure-Lignin abweichende Zusammensetzung hat Phenol-Lignin. Hervorzuheben sind der erhöhte Kohlenstoff- und der erniedrigte Methoxylgehalt. Das Acetyl-derivat ist leicht zugänglich und besser zu Untersuchungen geeignet als das nur schwer rein zu erhaltene primäre Phenol-Lignin. Die analytischen Daten weisen darauf hin, daß Phenol-Lignin durch eine Kondensation von Phenol mit dem nativen Lignin entsteht und zwar, indem auf ein $C_9H_{10}O_3$ ein Phenol in das Ligninmolekül eintritt, dessen Hydroxyl frei bleibt.

Auf einen Ligningrundkörper der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$, der sich auch unter den Formeln befindet, die Freudenberg⁷⁾ auf Grund seiner Studien an den von ihm durch abwechselnde Behandlung von Holz mit verdünnter Säure und Kupferoxyd-Ammoniak erhaltenen Präparaten diskutiert, deuten ebenfalls die Analysenzahlen von Schwefelsäure- und Dioxan-Lignin hin.

³⁾ Vgl. Euler u. Myrbäck, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **169**, 102 [1927]; **190**, 93 [1930]; **198**, 219; **199**, 189 [1931] u. folg. Arbeiten.

⁴⁾ Svensk kem. Tidskr. **47**, 290 [1935].

⁵⁾ Vgl. Euler u. Adler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1936 (im Druck).

⁶⁾ Vgl. Euler u. Günther, Svensk kem. Tidskr. **47**, 285 [1935].

⁷⁾ Vgl. auch diese Ztschr. **48**, 474 [1935].

Durch das Studium des Resorcin-Lignins und dessen Acetyl-derivat wurden die Vermutungen über die Bildung des Phenol-Lignins bestätigt.

Vom Buchenholz-Lignin ist bekannt, daß es einen erhöhten Methoxylgehalt hat. Statt 15% OCH_3 ergaben Schwefelsäure- und Dioxan-Lignin 19% OCH_3 . Phenol-Lignin und Kupferoxyd-Ammoniak-Lignin nach Freudenberg haben ebenfalls 4—5% OCH_3 mehr als vergleichsfähige Präparate der Fichte. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in den Kohlenstoffwerten. Sie liegen um 2—3% niedriger als bei der Fichte, statt 65—66% wurden nur 62—63% gefunden. Es erscheint wahrscheinlich, daß bei der Buche am Aufbau des Lignins außer $C_9H_{10}O_3$ eine Substanz vom Elementarkörper $C_9H_{10}O_4$ beteiligt ist, die statt von einem Dioxybenzol vom Pyrogallol abgeleitet zu denken wäre.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Südwestdeutsche Bezirksgruppe.

Darmstadt, 31. Januar 1936.

Vorsitzender: Prof. W. Brecht.

Prof. Dr. Staudinger, Freiburg: „Über die Bedeutung der Konstitutionsaufklärung der Cellulose für die Zellstoffforschung.“

Die wesentlichen physikalisch und technisch wichtigen Eigenschaften der Cellulose finden durch ihren makromolekularen Aufbau⁸⁾ eine Erklärung. Bestimmung der Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade der verschiedenen Cellulosen und Celluloseester auf Grund des Staudingerschen Viscositätsgegesetzes⁹⁾ ergab bei natürlicher Cellulose einen Durchschnittspolymerisationsgrad von etwa 1000, also ein Durchschnittsmolekulargewicht von 162000; die technischen Zellstoffe, Sulfitzellstoffe, besitzen je nach der Kochdauer und der Bleiche Durchschnittspolymerisationsgrade von 500—200, die Kunstseide solche von 200—250. Die langen Makromoleküle der Cellulose werden also bei der chemischen Verarbeitung außerordentlich leicht zerstört, und es ist ein wichtiges Problem, die technischen Prozesse derart durchzuführen, daß dieser Abbau möglichst vermieden wird. Der Abbau der Makromoleküle kann schon bei starker mechanischer Beanspruchung der Cellulose erfolgen, tritt allerdings bei den in der Cellulose-industrie üblichen Mahlprozessen nicht ein. — Die besonderen Eigenschaften der natürlichen Faser, z. B. ihre besonderen Quellungsverhältnisse, hängen nicht mit einer besonderen Biostruktur dieser Faser zusammen, sondern sind ebenfalls durch den makromolekularen Aufbau bedingt. Denn die synthetische Polyäthylenoxydfaser zeigt beim Quellen ganz ähnliche Erscheinungen, z. B. einen Zerfall in einzelne kleinere Elemente (Fibrillen), wie die natürliche Faser.

RUNDSCHEIN

Reichsanstalt für das deutsche Bäderwesen.

In Breslau fand am 14. Januar d. J. die feierliche Eröffnung der neuen Reichsanstalt für das deutsche Bäderwesen statt. Zum Leiter der Anstalt wurde Prof. Dr. Vogt, bisher Bad Pyrmont, der Vorsitzende der deutschen Gesellschaft für Bäder- und Klimakunde und der übrigen deutschen balneologischen Organisationen berufen. Prof. Vogt erhält gleichzeitig einen Lehrstuhl für Bäderkunde an der Breslauer Universität. Entsprechend der großen Bedeutung, die die Errichtung dieser Anstalt hat, waren zur Feier der Eröffnung Vertreter der Wehrmacht, der Verwaltungsbüroden, der Reichsbahn, der Post, der schlesischen Kreise und Städte, der Wirtschaft aus Schlesien und der Nachbarprovinzen erschienen, auch hatte sich eine große Zahl der auf dem Gebiet der Balneologie tätigen Wissenschaftler eingefunden. Der Präsident des Reichsfremdenverkehrsverbandes, Staatsminister Esser, hob in seiner Eröffnungsrede hervor, daß diese Neuschaffung, zu der sich der Staat, das Reich, die Stadt Breslau, die Provinz Niederschlesien und der Fremdenverkehrsverband des deutschen Reiches zusammengetan hätten, aus echt nationalsozialistischen

⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. **47**, 359, 412 [1934]; **49**, 63 [1936].

⁹⁾ Vgl. ferner diese Ztschr. **47**, 502 [1934].