

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 12. Februar 1937.

Kohler: „Versuche über metallische Elektrizitätsleitung bei tiefen Temperaturen in starken Magnetfeldern.“

Zur Einführung gab E. Justi einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen von Justi und Scheffers über die Änderung der Leitfähigkeit durch Magnetfelder bei tiefen Temperaturen⁷⁾.

Über das bereits veröffentlichte Material hinaus hat sich bei der Fortsetzung dieser Versuche ergeben, daß ein Magnetfeld in Stromrichtung innerhalb der Fehlergrenzen keine Beeinflussung der Leitfähigkeit ergibt (Longitudinaleffekt gleich 0).

Im Anschluß daran entwickelte Kohler eine Theorie dieser Erscheinungen. Ausgangspunkt jeder Theorie ist die Krümmung der Elektronenbahnen im Metall durch das Magnetfeld. Die bisher bekannten Ansätze ergaben bei kleinen Feldstärken eine zu \tilde{H}^2 proportionale Vergrößerung der Widerstandsänderung sowohl für transversales als auch für longitudinales Magnetfeld (relativ zur Stromrichtung), bei großen Feldstärken in beiden Fällen Sättigung. Die verfeinerte Theorie des Vortr. führt für die Änderung des Widerstandes durch ein transversales Magnetfeld zu dem Ausdruck: $\Delta W_{\tilde{H}} = \alpha(\tau \cdot \tilde{H})^2$; α ist ein Kristallorientierungsfaktor, \tilde{H} die magnetische Feldstärke und τ die mittlere Stoßzeit der Metallelektronen, die für alle Richtungen gleich groß angenommen ist. Diese Theorie liefert folgende Aussagen, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen:

1. $\Delta W_{\tilde{H}} / \Delta W_{\tilde{H}_0}$, die relative Widerstandsänderung, ist unabhängig von der Temperatur.
2. Der Longitudinaleffekt wird gleich 0.
3. $\Delta W_{\tilde{H}}$ ist proportional zu $(1/W_0)^2$, (W_0 = Leitfähigkeit ohne Magnetfeld).
4. Der Halleffekt für Wolfram wird anomal.

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

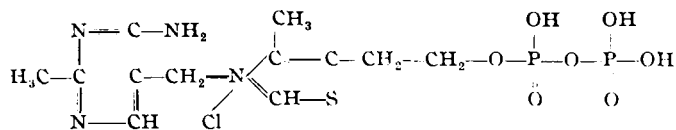
Colloquium in Heidelberg am 1. Februar 1937.

Vorsitz: R. Kuhn, später W. Bothe.

K. Lohmann: „Über die Co-Carboxylase.“

Die im Verlauf der alkoholischen Gärung auftretende Brenztraubensäure wird durch ein „Carboxylase“ genanntes Ferment unter Abspaltung von Kohlensäure in Acetaldehyd übergeführt. Auhagen teilte 1932 mit, daß diese Reaktion ebenso wie zahlreiche andere Zwischenreaktionen des enzymatischen Zuckerabbaus eines Coferments bedarf. Vortr. gelang es kürzlich⁸⁾, dieses Coferment, die Co-Carboxylase, in kristallisiertem Zustand zu isolieren. Inzwischen ist Gewißheit über die absolute Reinheit und Einheitlichkeit der Kristalle erzielt worden; sie stellen das salzsaure Salz des Pyrophosphorsäureesters des Vitamin B₁ (Aneurin) dar: $C_{12}H_{19}O_7N_4SP_2Cl \cdot H_2O$. Durch Hydrolyse mit $\frac{1}{10}$ -Säuren wird ein Mol Phosphorsäure unter Bildung des Aneurin-monophosphorsäureesters abgespalten. Durch enzymatische Dephosphorylierung mit Hilfe der Kutscherschen Prostata-Phosphatase erhält man das freie Aneurin selbst. — Da nach der Williamsschen Sulfitspaltung der Co-Carboxylase das auch aus freiem Aneurin entstehende 2-Methyl-5-sulfo-methyl-6-amino-pyrimidin erhalten wurde, muß die Pyrophosphorsäure an das Thiazol gebunden sein. Die diphosphorylierte Thiazolverbindung wurde als kristallisiertes Silbersalz isoliert. Für die Veresterung kommt nur die Seitenketten-Hydroxylgruppe des Thiazols in Betracht, eine Annahme, die auch mit dem Ergebnis der Titration der Säurevalenzen des Co-Carboxylasehydrochlorids in Einklang steht: ein Säureäquivalent wird im methylorange-sauren Gebiet neutralisiert, zwei Äquivalente im phenolphthaleinsäuren Gebiet. Monoester der Pyrophosphorsäure zeigen im allgemeinen zwei starksaure und eine schwachsaure Gruppe; bei der Co-Carboxylase ist jedoch zu berücksichtigen, daß eine starksaure

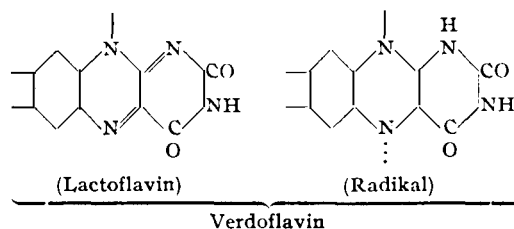
Gruppe zur Salzbildung mit der Aminogruppe im Pyrimidinring benötigt wird, die im Aneurin durch ein zweites Mol Salzsäure neutralisiert wird. Bei der alkalischen Hydrolyse der Co-Carboxylase wird ferner Pyrophosphorsäure abgespalten. Somit kommt dieser Verbindung folgende Konstitution zu:



Die salzsäurefreie Verbindung wurde bisher nicht kristallisiert erhalten. Die Prüfung auf antineuritische Wirksamkeit an der Taube bei subcutaner Verabreichung ergab für die Co-Carboxylase einen geringeren Wert als für Aneurin. Ob eine Analogie zu den Verhältnissen bei der prosthetischen Gruppe des Warburgschen gelben Ferments (Lactoflavinphosphorsäure) und dem Vitamin B₂ (Lactoflavin) besteht, kann nicht entschieden werden. Bemerkenswerterweise ist jedoch mangelnder Brenztraubensäureabbau ein Symptom antineuritischen Versuchstiere (der Brenztraubensäurespiegel im Blute Vitamin-B₂-frei ernährter Tauben ist gegenüber der Norm erhöht) und im Petersschen Catatorulintest erweist sich die Co-Carboxylase als ebenso wirksam wie das Aneurin.

R. Kuhn: „Über die Reduktionsstufen des Lactoflavins.“

Bei der Reduktion von Lactoflavin war bereits früher das Auftreten einer roten „Zwischenstufe“ in stark saurer Lösung beobachtet worden⁹⁾, die in Analogie zu den am Pyocyanin gemachten Beobachtungen als Radikal mit unpaarer Elektronenzahl gedeutet worden war. Bei genauerem Studium des Reduktionsvorganges konnten jedoch 3 Zwischenstufen beobachtet und in kristallisiertem Zustand isoliert werden: das grüne, kupferartig metallisch glänzende Verdoflavin, das grasgrüne Chloroflavin und das als Hydrochlorid leuchtend rote (früher gesehene), als Base braune Rhodoflavin. Bei der katalytischen Hydrierung von Lactoflavin in alkalischer Lösung kristallisiert zunächst das Verdoflavin als schwerlösliches Natriumsalz aus. Übergießt man Verdoflavin mit starker Salzsäure, so findet eine Disproportionierung statt, und Rhodoflavinhydrochlorid scheidet sich ab. Die daraus gewonnene braune Base geht beim Schütteln mit Wasser und Luft in Chloroflavin über. — Nimmt man für diese Flavine jeweils ein Molekül mit 17 C-Atomen (entsprechend dem Lactoflavin und dem Leuko-Lactoflavin) an, so benötigen zum Übergang in Lactoflavin bei gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 : Verdoflavin 0,25 Mol O_2 , Chloroflavin 0,5 Mol O_2 und Rhodoflavin 0,75 Mol O_2 . Bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität¹⁰⁾ erwiesen sich Verdoflavin und Rhodoflavin als paramagnetisch, d. h. diese Verbindungen enthalten eine unpaare Elektronenzahl; die Suszeptibilität mit $\chi_{\text{mol}} = +600 \cdot 10^{-6}$ beträgt jedoch nur die Hälfte des für ein C₁₇-Radikal berechneten. Lactoflavin und Leuko-Lactoflavin sind der Theorie entsprechend diamagnetisch, und zwar wurde genau der aus der Atomgruppierung berechnete Wert gefunden. Das Chloroflavin ist schwach paramagnetisch, indessen nimmt die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur stark ab. — Hieraus folgert Vortr., daß im Verdoflavin ein Mol Lactoflavin mit dem um 1 H-Atom reicheren Radikal assoziiert ist und daß im Rhodoflavin eine ähnliche Molekülverbindung desselben Radikals mit Leuko-lactoflavin vorliegt. Ob das Chloroflavin ein echtes Chinhydron oder ein Hydrazinderivat darstellt, oder ob vielleicht hier das „fehlende Elektron“ an einem C-Atom „sitzt“, ist bisher nicht zu entscheiden. Bei Fortlassung der Kernsubstituenten ergeben sich für Verdoflavin und Rhodoflavin folgende Formelbilder:



⁷⁾ E. Justi u. H. Scheffers, Physik. Z. **37**, 475 [1936].

⁸⁾ Lohmann u. Schuster, Naturwiss. **25**, 26 [1937].

⁹⁾ Kuhn, diese Ztschr. **47**, 105 [1934].

¹⁰⁾ Ausgeführt von E. Müller und I. Müller-Rodloff.