

metrischen Bestimmungen und die Beachtung von Abweichungen des Umschlagspunktes vom Äquivalenzpunkt (Indikatorkorrektur). Im einzelnen wurden dann behandelt:

a) Die Abscheidung von Hg aus $\text{Hg}(\text{II})$ -nitrat-Lösungen. Mit einer Testlösung wird der Hg-Gehalt sowohl durch Titration mit Rhodanid nach Volhard als auch durch elektrolytische Abscheidung (wobei ein Schwefelsäure-Zusatz notwendig ist) kontrolliert. Bei Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln führen beide Methoden zu sehr genauen Ergebnissen.

b) Die Abscheidung von Hg aus HgCl_2 -Lösung: Die Elektrolyse ist wegen der störenden Reaktion $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ und des damit verbundenen Substanzverlustes durch Abschwimmen von Kalomel mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Verwendung von Nickelamalgam (0,5–0,7% Nickel) und geeigneten Zusätzen an Hydroxylaminsulfat und Schwefelsäure läßt sie sich aber befriedigend ausführen, wobei allerdings eine Restbestimmung empfohlen wird. Die gravimetrische Bestimmung als HgS führt wegen offenbar mitgefällten Sulfochlorids (Hg_2SCl_2) leicht zu zu hohen Werten.

c) Zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks an der Quecksilber-Kathode empfiehlt Vortr. einen Zusatz von 0,5% Ni zum Quecksilber, da das Ni-Zn-Amalgam sich als wesentlich beständiger gegen Luft und gegen das Auswaschen mit Wasser oder mit Aceton erweist. Möglicherweise liegt eine Verbindungsbildung vor, worauf die Erstarrungskurve hinweist (NiZn_2).

W. Böttger, Hannover: Bestimmung von Phosphorsäure unter Abscheidung als Ammonium-magnesium-phosphat im Vergleich mit der alkalimetrischen Titration.

Ein genauer Vergleich von Phosphorsäure-Bestimmungen durch Abscheidung als Magnesium-ammonium-phosphat und durch alkalimetrische Titration (Phenolphthalein) ergibt auch bei der Einhaltung sorgfältigster Bedingungen keine genaue Übereinstimmung. Die Titrationswerte liegen etwa um 0,24% tiefer.

J. Goubeau, Göttingen: Das Raman-Spektrum von Äthylfluorid.

Aus dem im verflüssigten Zustand aufgenommenen Raman-Spektrum des Äthylfluorids werden unter der vereinfachten Annahme einer gewinkelten Dreimassenmolekel die Bindekräfte der C—C- und der C—F-Bindung berechnet. Durch Vergleich mit den entsprechenden Werten der übrigen Äthylhalogenide und -pseudohalogenide kann der Schluß gezogen werden, daß beim „A-Effekt“ das gesamte Elektronen-Oktett des dem Schlüsselatom benachbarten Kohlenstoff-Atoms gestört wird, was sich in einer Schwächung sämtlicher Bindekräfte dieses Kohlenstoff-Atoms bemerkbar macht. Dies äußert sich besonders deutlich an den C—H-Bindekräften.

H. Lettré, Göttingen: Passive Immunisierung bei Impftumoren.

Nach den Untersuchungen über Mitosegifte¹⁾ kann das ungehemmte Wachstum der Krebszelle durch die Unwirksamkeit körpereigener Mitoseregulatoren gedeutet werden. Impft man Krebszellen einer Tierart auf Tiere gleicher Art, so findet (meistens) Wachstum der übertragenen Krebszellen statt. Bei der Impfung auf eine andere Tierart können die Krebszellen jedoch nicht wachsen. Es konnte in Übereinstimmung mit Lumsden nachgewiesen werden, daß hierbei Abwehrstoffe gebildet werden, die das Wachstum der körperfremden Krebszelle hemmen. Durch Behandlung von Kaninchen mit Aufschwemmungen von Zellen des Mäuse-Ascites-Tumors wird die Bildung von Hemmstoffen gegen diese Zellen ausgelöst, die man durch die Beeinflussung des Wachstums des Mäuse-Ascites-Tumors und von in der Gewebekultur gezüchteten Zellen des Ehrlichschen Mäusecarcinoms regelmäßig nachweisen kann. Der Hemmstoff zeigt Spezifität gegen den erzeugenden Tumor. Im artgleichen Organismus findet eine solche Bildung von Abwehrstoffen nicht oder nicht in großem Umfange statt, so daß hier das ungehemmte Wachstum möglich ist.

Sitzung am 29. Juli 1944.

Prof. Dr. Masing, Göttingen: Zur Potentialbildung des Aluminiums.

Auf Grund von Potentialmessungen und Polarisationsmessungen wird geschlossen, daß der Angriff des Aluminiums in einer neutralen Kochsalz-Lösung durch die Zufuhr des Sauerstoffs, der dabei zu Hydroxyl-Ionen reduziert wird, gesteuert wird. Das Potential dagegen wird durch den anodischen Vorgang der Auflösung des Aluminiums bestimmt. Beim Anlegen eines äußeren Stromes ändert sich das Potential zunächst innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Hieraus muß gefolgert werden, daß die Stromstärke innerhalb einer einzelnen Lokalanode durch den äußeren Strom nicht beeinflusst wird, daß dagegen die Zahl der wirksam werdenden Lokalanoden verändert wird.

Doz. Dr. K. Dlmroth, Marburg: Über Solvatochromie.

Es wird ein Überblick gegeben über Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit ausgeprägt verschiedenen Farben zu lösen („Solvatochromie“). Wie an Beispielen einer Reihe von Farbstoffklassen gezeigt werden kann, läßt sich die starke Farbänderung durch den Lösungsmittel-einfluß in den meisten Fällen auf das Vorhandensein und die Verschiebbarkeit eines Mesomeriegleichgewichtes (dem

u. U. ein Tautomeriegleichgewicht überlagert sein kann) zwischen einer polaren, betain-artigen Form und einer unpolaren Form zurückführen. Dementsprechend geht die Farbänderung im wesentlichen parallel mit den Dipoleigenschaften des Lösungsmittels; die Farbe ist wenig temperaturempfindlich.

Ganz anders verhalten sich jedoch einige, z. T. schon von Schneider u. Mitarb. untersuchte betain-artige Farbstoffe der Pyridin- und Chinolin-Reihe. Hier ist in erster Linie das starke Solvationsvermögen für die Solvatochromie entscheidend; von einem Parallelgehen der Farbänderung mit dem polaren Charakter des Lösungsmittels kann keine Rede sein, der Temperatureinfluß auf die Lösungsfarbe ist außerordentlich groß. Hierdurch ist eine Abschätzung, welcher Art der Einfluß des Lösungsmittels ist, möglich. Die Untersuchung der Lösungsspektren der durch ihr locker gebundenes Elektronensystem ausgezeichneten Farbstoffe ist in hervorragender Weise geeignet, um die Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel (Polarisation, Polymerisation, Solvation u. a.) eingehend zu studieren.

Doz. Dr. O. Westphal (gemeinsam mit D. v. Gontard), Göttingen: Die immunchemische Beziehung von *Bact. proteus* X 19 zu den Erregern des Fleckfiebers.²⁾

Im Serum Fleckfieberkranker treten mit großer Regelmäßigkeit Agglutinine gegen *Bact. proteus* X 19 auf. Diese von Weil und Felix (1916/17) aufgefundenen Reaktion dient bekanntlich als Fleckfieberdiagnose (WF-Reaktion). Wie Castaneda (1934) zeigte, beruht die immunologische Verwandtschaft von *Proteus* X 19 zu den Erregern des Fleckfiebers (Rickettsien) auf dem Vorhandensein zweier gleichartiger, kreuzreagierender Kohlenhydrate, die aus beiden Mikroorganismen isoliert werden konnten. Das *Proteus*-Kohlenhydrat wird durch Fleckfieberserum und das Rickettsien-Kohlenhydrat durch Antiproteusserum spezifisch präzipitiert. Die an diese Versuche geknüpfte Erwartung, daß Antiproteus X 19-Seren agglutinierende Wirkung gegenüber Rickettsien besitzen, hat sich in zahlreichen Untersuchungen nicht bestätigt: Rickettsien werden durch Antiproteus-Seren normalerweise nicht agglutiniert. Zur Klärung dieses Befundes haben Vff. den für die WF-Reaktion verantwortlichen Antikörper mittels spezifischer Methoden dargestellt und serologisch geprüft. Fleckfieber-Seren mit hohen WF-Titern (1:3200—1:12800) wurden zunächst auf ihren Gehalt an WF-Antikörper-Protein analysiert (Mikro-Kjeldahl-Methode), der in allen Fällen relativ gering war (2,5—11 mg/cm³). Anschließend wurden Ansätze von je 10 cm³ Fleckfieberserum mit entsprechenden Mengen hitzgetöteter *Proteus* X 19-Bakterien adsorbiert. Die agglutinierten Bakterien wurden abzentrifugiert und mehrfach mit 0,9%iger Kochsalz-Lösung gewaschen. Das Agglutinat wurde dann bei 0° mit Barytwasser vom pH 9,5—10,0 behandelt. Hierbei dissoziierte ein Teil des WF-Antikörpers ab und ging in Lösung. Die zentrifugierte Lösung wurde auf pH 7,5 gebracht und gegen schwach alkalische physiol. Kochsalz-Lösung dialysiert. Die erhaltenen Lösungen zeigten gute Agglutinationswirkung gegenüber *Proteus* X 19. Die Ausbeute an WF-Antikörper betrug 13—50%. Das WF-Protein ist sehr empfindlich; isoelektr. Punkt ~6,5. Gegenüber Rickettsien waren die erhaltenen Lösungen ohne agglutinierende Wirkung.

Demnach befinden sich die determinanten Gruppen des *Proteus*-Kohlenhydrates an der dem WF-Antikörper zugänglichen bakteriellen Oberfläche, während diese bei Rickettsien durch andere Gruppen oberflächlich blockiert sind. Die Entstehung des WF-Antikörpers während der Fleckfiebererkrankung wird dadurch zustande kommen, daß lytische Prozesse die serologisch wirksamen Gruppen des Rickettsien-Kohlenhydrates freilegen. Auf die mögliche therapeutische Wirkung des WF-Antikörpers als der eines Antitoxins wird hingewiesen. Der Zusatz des *Proteus*-Antigens zu Fleckfieber-Impfstoffen wird daher empfohlen.

Eine einfache Methode zur Gewinnung des betreffenden Antigens aus *Proteus* X 19 (gemeinsam mit F. Bister) besteht darin, daß die Bakterien mit Phenol-Wasser-Emulsionen aufgeschlossen werden, wobei das antigene Glykoprotein in die wäßrige Phase gelangt und daraus leicht rein isoliert werden kann. Das Verfahren hat sich allgemein zur Gewinnung antigener Glykoproteide aus Bakterien als geeignet erwiesen.

Dr. S. Olsen, Göttingen: Synthesen in der Cyclohexan-Reihe.

Matti³⁾ hat 1932 nach Prins⁴⁾ aus Cyclohexen, Formaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure das Mono- und Diacetat des Hexahydrosaligenins dargestellt. Dieser Reaktion kommt als „aufbauender Veresterung“ ein erhöhtes Interesse zu. Das Reaktionsgemisch besteht aus einem Gemenge verschiedener Stoffe, die sich durch fraktionierte Destillation nur unvollständig voneinander trennen lassen. Durch Heranziehung der chemischen Kennzahlenanalyse (E. Z., S. Z., OH. Z., J. Z.) war es möglich, in die Natur der einzelnen Fraktionen qualitativ und quantitativ Einblick zu gewinnen. Folgende Substanzen konnten nachgewiesen werden: Cyclohexylacetat, Tetrahydrobenzylacetat, Hexahydrosaligenin-

¹⁾ Diese Ztschr. 56, 220 [1943].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 51, 974 [1932]; Chem. Zbl. 1933 II, 2958.

³⁾ Chem. Weekbl. 14, 932 [1917]; Chem. Zbl. 1918, I, 168; Kon. Akad. Weekensch. Amsterdam. Weekbl. 27, 1496 [1919]; Chem. Zbl. 1919, III, 1001; Chem. Weekbl. 16, 1510 [1919]; Chem. Zbl. 1920 I, 423.

⁴⁾ Vgl. Lettré, diese Ztschr. 55, 80, 265 [1942].

mono- und diacetat und Hexahydrosaligeninmethylenäther. Die höheren Fraktionen stellen gelbe Öle, der ziemlich große Destillationsrückstand ein braunes Glas dar. Da nach Zincke⁵⁾ und Hultzsch⁶⁾ das Saligenin und andere Phenolalkohole dieses Typus als Vorstufen der Phenol-Harzbildung zu gelten haben, darf angenommen werden, daß auch das Hexahydrosaligenin und seine Derivate zur Selbstkondensation befähigt sind. Die höhersiedenden Anteile und der feste Rückstand des Ansatzes würden dann ihre Entstehung solchen innermolekularen Kondensationsreaktionen zu verdanken haben. — Die dem Hexahydrosaligenin-methylenäther von Matti beigelegte dimolekulare Formel wird den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bei zunehmender Verdünnung nicht gerecht. — Man kann die nach Prins-Matti anzuwendenden relativ großen Schwefelsäure-Mengen wesentlich herabsetzen, wenn man den Ansatz 3 h unter Rückflußkühlung kocht. Die konz. Schwefelsäure läßt sich durch ein gleiches Volumen 70%iger Perchlorsäure ersetzen. — An Stelle des Eisessigs lassen sich auch homologe Monocarbonsäuren, wie Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure verwenden, wobei man in befriedigender Ausbeute die Hexahydrosaligeninester der entsprechenden Säuren erhält. Ferner wurde auch das zur Umsetzung verwendete Paraformaldehyd-Pulver durch eine flüssige Verbindung des Formaldehyds zu ersetzen versucht, wobei sich das Methylenacetat als besonders geeignet erwies. Erhitzt man Cyclohexen und Methylenacetat mit etwas Schwefelsäure 1—2 h unter Rückflußkühlung zum Sieden, so erhält man die Essigester des Hexahydrosaligenins mit etwa 30% Ausbeute. Weitere Darstellungsmethoden für Hexahydrosaligenin bzw. dessen Essigsäureester ergeben sich aus der Umsetzung von Cyclohexanol, Cyclohexylacetat und Dicyclohexylformal mit Paraformaldehyd und Schwefelsäure in Eisessig. Ob es sich bei diesen Reaktionen um o-Kondensationen an ein hydroaromatisches System handelt oder ob sich die Hexahydrosaligenin-Bildung über die Zwischenstufe des Cyclohexens vollzieht, läßt sich nach dem gegenwärtigen Stand der Versuche noch nicht entscheiden. Zur Beantwortung der Frage, wie weit ein in der Cyclohexan-Molekel vorhandener Substituent möglicherweise auf einen neu hinzutretenden im gleichen Sinne dirigierend wirken kann wie in den aus der aromatischen Chemie aus Substitutionsregelmäßigkeiten bekannten Beispielen werden zur Zeit verschiedene hydroaromatische Körper auf erweiterter Grundlage geprüft.

KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg. Colloquium am 14. Februar 1944.

Vorsitzender: R. Kuhn.

Prof. Dr. F. Lalbach, Frankfurt a. M.: *Tageslänge und Blütenbildung.*

Bei vielen Pflanzen ist für die Blütenbildung eine bestimmte Tageslänge erforderlich. Bei Langtagpflanzen kommt es zur Blütenbildung, wenn Licht länger als eine bestimmte kritische Periode geboten wird. Kurztagpflanzen blühen nur dann, wenn Licht kürzer als die kritische Periode gegeben wird. An der unteren Grenze der Tageslänge verhalten sich Lang- und Kurztagpflanzen ziemlich gleich. Bei 3 h/Tag kommt es fast nie zur Blütenbildung. Das spricht dafür, daß eine gewisse Menge von Assimilaten täglich gebildet werden muß. Um stickstoff-haltige Substanzen kann es sich nicht handeln, da Stickstoff-Düngung nicht fördernd wirkt. Das Licht ist notwendig für die Bildung der notwendigen Kohlenhydrate, nicht zur Auslösung der Blütenbildung. Langtagpflanzen blühen auch im Dauerlicht, Kurztagpflanzen dagegen nicht. Sie benötigen eine Dunkelperiode. Schon eine Unterbrechung der regelmäßigen Dunkelperiode von 1 min (mit 1000 Lux) hemmt die Blütenbildung. Besonders aus Kreuzungsversuchen geht hervor, daß der Blütenbildung von Lang- und Kurztagpflanzen eine gleiche Erklärung zugrunde liegen muß. Es ist bisher nicht gelungen, blütenbildende Stoffe nachzuweisen. Wir können etwa folgendes sagen: Wenn genügend Kohlenhydrate für die Blütenbildung in der Pflanze vorhanden sind, so wird täglich eine bestimmte Menge „Blüh-hormon“ gebildet. Wenn eine bestimmte Menge dieses „Blüh-hormons“ angereichert ist, wird Blütenbildung ausgelöst. Die „Blüh-hormone“ entstehen im Licht wie im Dunkeln, werden aber durch Licht auch wieder zerstört. Diese Zerstörung durch Licht spielt für Kurztagpflanzen eine größere Rolle als für Langtagpflanzen. Deshalb muß bei typischen Kurztagpflanzen einer Lichtperiode immer eine Dunkelperiode folgen, in der die blütenbildenden Stoffe photostabil werden. Das scheint der Hauptunterschied zwischen Langtag- und Kurztagpflanzen zu sein.

Bayerische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung am 10. Dezember 1943.

Fr. Boas: *Beobachtungen an Topinambur und an der Kartoffel.*

Die Knollen von *Topinambur*, *Helianthus tuberosus*, verlieren infolge Mangels eines nennenswerten Korkes sehr schnell etwa 65

bis 67% ihres Gewichtes an Wasser. Der Wasserverlust läßt sich wieder völlig ersetzen, mehrmaliges Austrocknen und Wiederturgescenwerden führt schwere Störungen der Zelle und schließlich Fäulnis der Knolle herbei. Wundzellbildung ist angedeutet.

Kartoffel und Topinambur enthalten in der Knolle, im Stengel, im Blatt Hefenwuchsstoffe (Biotine). Der Biotin-Gehalt wird etwa folgendermaßen geschätzt: Kartoffel = 1, Topinambur = 20, Kamille = 40. Der verhältnismäßig hohe Gehalt von Topinambur an Biotin ist durch die Hefenprobe auffällig klar zu erweisen. Vom Biotin-Gehalt aus erscheint die Knolle von Topinambur als physiologisch hochwertig.

Topinambur eignet sich hervorragend zu Etiolierungsversuchen. Im trockenen Dunkelraum bilden die vergilbten Sprossen reichlich kleine Luft- (Adventiv-) Wurzeln. Diese teleologisch schwer verständliche Bildung wird klar, wenn man an eine allgemeine Mobilisierung und Freimachung vorhandener Wuchsstoffe infolge totaler Erschöpfung der kalorischen Stoffe denkt. Die Adventivwurzelanlagen erscheinen dann als Wuchsstoffzwang.

In alternden, in ausgekeimten und auch in ganz kleinen 1—2 g schweren Kartoffelknollen erscheinen gelegentlich nennenswerte Mengen Kristallsand. Inwieweit hier spezifische Sortenunterschiede vorliegen, bleibt vorerst unklar. Die Knolle von Topinambur ist frei von Oxalsäure.

Die Fäulnisprobe der Säfte deckt wesentliche biologische Unterschiede zwischen Topinambur und Kartoffelknolle auf. Topinambursaft begünstigt einseitig Wachstum von Bakterien; Kartoffelsaft läßt auf Bakterien starkes Pilzwachstum folgen. Die Kartoffel stellt somit eine Art ungeschütztes System dar; sie entwickelt keine Abwehrwerte gegen weitverbreitete Mikroorganismen, während Topinambur ein teilweise geschütztes System mit deutlichen Abwehrwerten gegen Pilze darstellt.

Die Arbeit ist durch eine Reihe von anatomischen Abbildungen erläutert.

Deutsche Geologische Gesellschaft.

Sitzung vom 3. November 1943.

Dr. H. Stach, Aachen: *Über den Basenaustausch an Glanzbraunkohlen.*

Die geologisch dem Oligozän angehörenden Pech- oder Glanzbraunkohlen der oberbayerischen Molasse nehmen eine eigenartige Übergangstellung zwischen den Erdbraunkohlen und Steinkohlen ein. Sie gelten als Braunkohlen, die unter der Wirkung starker tektonischer Drucke im Begriff standen, sich in Steinkohle umzuwandeln, jedoch auf halbem Wege stehen blieben (Erdmann). Für die chemische Natur der petrographisch in der Hauptsache aus Xylovitrit bestehenden Kohle nahm man innerlich neutralisierte Huminsäuren an. Ihre Neutralisierung sollte durch eine Art großräumiger Druck-schmelzung hervorgerufen worden sein, welche sich auf die Phenol-Carbonsäure-Natur besitzenden alkalilöslichen Huminsäuren der ursprünglich erdigen Braunkohle im Sinne einer Decarboxylierung, Anhydrierung und Keton-Bildung unter Umwandlung zu alkalilöslichen Huminen ausgewirkt haben sollte. Strukturuntersuchungen am Glanzkohlenhumus haben jedoch das Vorliegen unveränderter Huminsäure-Natur für die Gesamtheit des Glanzkohlenhumus ergeben. Auch der in Alkalien unlösliche Humus-Anteil erwies sich gegenüber Diazomethan als echte organische Phenolcarbonsäure. Die Humus-Carboxyl-Gruppe ist zur Bildung von Salzen befähigt. Die heteropolar gebundenen Metallionen können in Behandlung mit Salzlösungen gegen ihre Ionen ausgetauscht werden. Der technisch besonders wichtige Vorgang des Austausches kohlegebundener Na-Ionen gegen Ionen der Erdalkalien harter Wasser vollzieht sich in ähnlicher Weise und nach gleichen Gesetzen wie bei silicatischen Austauschern. Im Gegensatz zu diesen kann der Glanzkohlen-austauscher wegen seiner Säureunempfindlichkeit auch in Form der freien Glanzkohlen-Säure eingesetzt werden. Als sog. Wasserstoff-Austauscher vermag er dann beim Durchfiltrieren harter bicarbonat-haltiger Wässer diese nicht nur zu enthärten, sondern auch zu entsalzen. Als Natrium-Verbindung einer schwachen Säure kann der Na₂-Austauscher mineral-saure Wässer entsäuern (Pufferung biologischer Flüssigkeiten). In der Wiedergewinnung wertvoller Metalle wie Blei, Kupfer, Kobalt u. a. aus verdünnten Lösungen bieten sich weitere Anwendungsmöglichkeiten des Glanzkohlen-Austauschers. Die natürliche Glanzbraunkohle zeigt ein ausreichendes Austauschvermögen, das im Grobkorn bei 0,3—0,4 kg CaO/100 l Austauscher liegt, erst nach Aktivierung durch Alkalien. Geochemisch gesehen stellt die Pechbraunkohlenbildung keinen Vorgang dar, der mit einer Druckverschmelzung zu vergleichen wäre. Höhere Temperaturen können bei der Glanzkohlenentstehung nicht mitgewirkt haben, da die Kohlen durch einen hohen Gehalt an temperaturlabilen Carboxyl-Gruppen gekennzeichnet sind. Der Pechglanz ist auf kolloidchemische Vorgänge am Braunkohlenhumus zurückzuführen, was durch eine geglückte Synthese von Glanzbraunkohle aus Erdbraunkohle durch kolloidchemische Verfahren bewiesen werden konnte. In gleicher Weise muß die Unlöslichkeit der Pechkohlen-Humus-Verbindungen auf kolloidchemische Alterung am Humus-Gel zurückgeführt werden.

⁵⁾ J. prakt. Chem. [2] 153, 126 [1939]; Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 541 [1941].
⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 898 [1941]; J. prakt. Chem. [2] 159, 275 [1941].