

E. HUSEMANN, Freiburg: Über den sauren, oxydativen und fermentativen Abbau von Cellulose und Cellulose-Derivaten.

Beim heterogenen oxydativen Abbau erscheint ein Minimum der Uneinheitlichkeit (U) beim DP 320. Dieses kommt zustande als Zwischenwert zwischen zwei Minima bei DP 500 und 250. Baut man bei 0 °C ab, so wird der Abbau an der Lockerstelle bei DP 250 gehemmt und das U-Minimum liegt bei DP 500. Eine Beeinflussung der Abbau-Geschwindigkeit durch Substituenten tritt beim oxydativen Abbau mit H₂O₂ nicht ein. Dagegen wirkt Veresterung mit Schwefelsäure beschleunigend auf den sauren Abbau. Die Geschwindigkeit des fermentativen Abbaus nimmt mit steigendem Substitutionsgrad ab und wird außerdem durch die Größe des Substituenten beeinflusst. Der Schwefelsäure-ester hat eine höhere Abbau-Geschwindigkeit als der Glykolsäure-äther. Die Lockerstellen sind nicht identisch mit den Fremdgruppen in der Molekel.

Aussprache:

M. Marx, Mainz: Bei einer reaktionskinetischen Untersuchung des oxydativen homogenen Abbaus wurden bei allen untersuchten Cellulose-Materialien (einschl. Bakterien-Cellulose) 0,2 % schneller spaltende Bindungen gefunden. Dabei handelt es sich um zwei verschiedene Arten von Bindungen. J. Voß, W.-Biebrich: Die Ergebnisse beim fermentativen Abbau stimmen mit den theoretischen Erwartungen überein, wonach Enzyme nicht auf bestimmte Lockerstellen ansprechen können. W. Bandel, Kassel: Beim oxydativen Abbau von Buchensulfizellstoff fanden wir nur unter 23 °C Lockerstellen in der Molekel. Bei 26–30 °C verlief der Abbau statistisch, ebenso bei Zusatz von Co als Katalysator. Aus den Verteilungsdiagrammen nach der Vorreife kann auf die Vorreife-Temperatur geschlossen werden. G. Jayme, Darmstadt: Beeinflusst nicht auch das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Anteilen den Abbau? Vortr.: Es wurde kein Unterschied zwischen heterogenem und homogenem Abbau in verdünnten Lösungen festgestellt.

F. E. BRAUNS, Appleton: Ungelöste Probleme der Lignin-Chemie.

Natives Lignin läßt sich durch Extraktion aus dem Holz, auch wenn dieses bis zu kolloidaler Feinheit zerkleinert wurde, nur in sehr geringer Menge gewinnen. Es gelang nicht, auf dem Weg über das Kondensationsprodukt mit Benzylalkohol, das ebenfalls Dioxan-löslich ist, zu besseren Ergebnissen zu kommen, da eine vollständige Spaltung des Kondensationsproduktes nicht möglich war. Die Entmethylierung von Lignin mit Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid ergab, daß die Bindungsfestigkeit der einzelnen OCH₃-Gruppen verschieden ist. Ein entmethyliertes, Dioxan-lösliches Lignin, das aber 20 % Acetyl-Gruppen enthielt, wurde erhalten. Über die Verknüpfung der einzelnen Lignin-Bausteine wurde durch Spaltung des methylierten Lignins Aufschluß zu erhalten versucht. Die Endgruppen sollten Veratrumsaldehyd, die Zwischenstücke Vanillin ergeben. Da aber Veratrumsaldehyd unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls Vanillin ergibt, war eine Entscheidung nicht möglich. Aus Willstätter-Lignin ließ sich wasserlösliche Ligninsulfonsäure herstellen, die durch Ionenaustauscher von Begleitsubstanzen befreit werden konnte. Eine quantitative Analyse der Ba-Salze mißlang aber, da BaSO₄ kolloidal in Lösung blieb.

H. [VB 495]

Physikalische Gesellschaft zu Berlin

am 24. Juni 1953

J. FRANCK, Chicago: Einige physikalische Probleme der Photosynthese.

Vortr. behandelte speziell die photochemische Reaktion, wies aber auch auf enzymatische Vorgänge der CO₂-Reduktion und die O₂-Freisetzung hin.

Mit Hilfe von Isotopen wird nicht nur die Kennzeichnung von C und O₂, sondern auch die doppelte Kennzeichnung des Sauerstoffs, einmal von außen zugeführter ¹⁸O₂ und zum andern intraplasmatisch anfallender ¹⁶O₂ möglich.

Vortr. stellt als wesentliches Problem die Quantenausbeute zur Diskussion. Seinen Berechnungen nach würden die glaubwürdigsten Werte bei etwa 8–10 Quanten pro Molekel entwickelten Sauerstoffs liegen. Hierbei ist eine Aktivierungsenergie für den Photosyntheseablauf eingerechnet und die eigentliche Energie des Reduktionsvorganges. Die von Warburg gefundenen Werte stimmen damit nicht überein. Sie liegen im Durchschnitt bei 4, im Spezialfall sogar bei 2,7 Quanten. Bei der Suche nach einer Erklärung zieht Vortr. die Möglichkeit einer Verwertung von Produkten, die beim respiratorischen Ablauf gebildet werden, in Betracht. Das wären Stoffe mit einem höheren Energieniveau als CO₂. Die Phosphoglycerinsäure wird als entsprechende Zwischenstufe genannt. Die Bedenken des Vortr. gegen die Versuchsanordnung Warburgs richten sich 1. gegen die engbegrenzte intermittierende Belichtung und 2. die Verwendung dichter Zellsuspensionen, so daß die einzelligen Algen (*Chlorella*) nur zeitweilig in einen extrem starken Lichtgenuß kommen und somit anomalen Lebensbedingungen ausgesetzt sind. Unter diesen Bedingungen wären sowohl die zackigen Kurven der Gasbestimmungen (kurzfristiger, starker Anstieg als Folge der Lichtgabe) als auch die Quantenausbeute (unter Zugrundelegung einer Ausnutzung der Phosphoglycerinsäure = Reduktion organischer Verbindungen) erklärlich.

Aussprache:

Prof. Warburg wies die Einwände des Vortr. unter Hinweis auf seine neuen Arbeiten unter veränderten Versuchsbedingungen und abgeänderter Bestimmungsmethodik zurück. Es sind verdünnte Zellsuspensionen verwandt worden; es ist eine breite und lang andauernde (bis 6 h) Belichtung vorgenommen worden. Die Quantenausbeute liegt zwischen 4 und 5. Die Atmung wurde dabei niedrig gehalten und die Werte eliminiert. In Zusammenarbeit mit Prof. Tödt wurde eine neue nicht-manometrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Prof. Tödt gab dazu kurze Erklärungen, aber ohne das Kurvenbild der langandauernden Belichtungen, das später Prof. Warburg kennzeichnete. Prof. Dean Burk beschrieb Versuche, die in der letzten Zeit in den amerikanischen Instituten angestellt wurden. Die Ergebnisse stimmten mit den Warburgschen Resultaten überein. Damit bleiben als Gegensätze bestehen: die guten Ausbeuten, die eine hohe Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie anzeigen und damit einen kurzen Gesamtverlauf der Photosynthese verlangen; und dagegen der komplizierte Photosyntheseablauf mit Fermentzwischenstufen, wobei an eine hohe Energieausnutzung nicht zu denken ist.

E. [VB 488]

Rundschau

Eine Mikromethode zur Jod-Bestimmung geben I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa an. Sie beruht darauf, daß die rote Farbe des Eisen(III)-rhodanids in Salpetersäure durch kleinste Mengen Jodid oder Jod rasch verschwindet, während Chlor oder Brom diesen Vorgang nicht katalysieren. Da die Reaktion stark von der Konzentration an Rhodanid, an Nitrit und von der Temperatur abhängt, müssen die Bedingungen genau eingehalten werden. Man mischt 10 ml der Probelösung mit 1 ml des Reagenzes, das eine Lösung von 3·10⁻³ m Kaliumrhodanid und 3·10⁻⁴ m Nitrit ist, und 2 ml einer Eisenalaun-Lösung (6 % in 5,7 n Salpetersäure). Die Mischung wird nach 20 min bei 25 °C kolorimetriert und mit einer Eichkurve verglichen. Es können 10⁻⁴–1proz. Lösungen von Jodid in Gegenwart anderer Halogens mit 5 % Fehler bestimmt werden. (Bull. Chem. Soc. Japan 26, 108 [1953]). —J. (1044)

Zur quantitativen Kallum-Bestimmung verwendet Th. Dupuis Li₃[Co(NO₂)₆]. Schwierigkeiten wie bei der bisher diskutierten Anwendung des entsprechenden Na-Salzes treten nicht auf, da im Gegensatz zum Na das Li bei der Fällung nicht mitgerissen wird. Der Grund hierfür liegt vermutlich im kleineren Ionenradius. Gravimetrische, volumetrische und spektralphotometrische Bestimmungen liefern einwandfreie Ergebnisse. Vorbedingung ist Verwendung frisch hergestellten Reagenzes. (Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 256 [1953]). —He. (1074)

Ein überraschendes Verfahren zur chromatographischen Trennung Säure/Salz beschreiben K. A. Kraus, J. E. Vance und J. F. Baxler. Ein Anionenaustauscher in SO₄²⁻-Form vermag noch Säure zu adsorbieren, die durch Wasser nur langsam wieder ausgewaschen wird, etwa gemäß:



Mit Salzen scheint diese Reaktion nicht einzutreten, sie durchlaufen die Austauschersäule daher schneller. Es gelingt so eine Trennung CuSO₄/H₂SO₄. (Das Verfahren dürfte auf mehrbasische Säuren beschränkt sein). (J. Amer. chem. Soc. 75, 2768 [1953]). —He. (1073)

Eine neuartige, besonders reaktive Form des Siliciums stellten H. Kautsky und L. Haase dar. Sie entfernten das Calcium aus dem CaSi₂-Gitter durch Umsatz mit niedrig konzentriertem SbCl₃ in o-Dichlorbenzol bei 160 °C. Nach Abtrennung des entstandenen Sb und CaCl₂ und des überschüssigen SbCl₃, blieb ein verunreinigtes feinblättriges Silicium zurück, für das eine Permutoid-Struktur sehr wahrscheinlich ist. Es zeigt entgegen den bisher dargestellten Silicium-Formen, die alle Diamant-Struktur besitzen, folgende Umsetzungen: Wenig im Reagenzglas erwärmt, verbrennt es unter Aufglühen; in mit Stickstoff verdünntem Chlor entzündet es sich und reagiert mit heller Flamme. Ebenso heftig wird es von 40proz. Flußsäure und konz. Salpetersäure