

gemäß die hydrolytische Spaltung des Chlorlignins zurückgedrängt. Man erhält daher extraktreichere alkoholische Auszüge und chlorreicheren Extrakt.

Die hier obwaltenden, ziemlich verwickelten Verhältnisse werden durch die weiter folgenden Versuche noch näher erläutert werden.

Man kann nämlich eine ergiebige Extraktion des Chlorlignins aus der Faser auch erzielen, ohne daß die oben hierbei beobachtete gleichzeitige Schädigung der Cellulose eintritt, wenn man der Chlorierung die sonst üblichen und bisher vorgeschlagenen Vorbehandlungsmethoden vorausgehen läßt. Sie führen auch, wie beschrieben, eine Beschleunigung des Chlorierungsvorganges selbst herbei, und offenbar werden dadurch nicht nur störende Inkrusten, wie Pentosane und Harze, entfernt, sondern es wird auch eine Spaltung des Lignocellulosekomplexes herbeigeführt, die nach unserer Auffassung eine Voraussetzung für eine ergiebige Extraktion des Chlorlignins bildet.

Diese Verhältnisse, die aus praktischen und theoretischen Gründen einer näheren experimentellen Bearbeitung wert wären, erinnern an die Anschauungen von Hägg lund¹⁹⁾ über den Lösungsvorgang des Lignins beim Sulfitprozeß. Auch dort wird angenommen, daß die Wirkung der schwefligen Säure zunächst zur Bildung einer unlöslichen Verbindung zwischen dieser und einem Kohlehydrat-lignin-komplex besteht, und daß erst sekundär durch die hydrolytische Wirkung der vorhandenen H-Ionen diese unlösliche Verbindung gespalten und die Auflösung der Ligninsulfonsäure herbeigeführt wird. Die Schwierigkeit des Aufschließungsprozesses liegt in beiden Fällen darin, daß die hydrolytische Spaltung des Cellulose- bzw. Kohlehydrat-lignin-komplexes so geführt wird, daß die hydrolytische Wirkung auf die Cellulose nach Möglichkeit hintangehalten wird. Der schädlichen Wirkung der gegebenenfalls sich bildenden Schwefelsäure beim Sulfitprozeß entspricht beim Chlorverfahren die Salzsäure, und man muß dafür sorgen, daß die bei ihrer etwaigen Bildung in hoher Konzentration entstehenden H-Ionen unter Bedingungen wirken, die einen schädlichen Einfluß auf die Cellulose ausschließen.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang auf das von F. A. Bühl er²⁰⁾ angegebene Verfahren hinge-

¹⁹⁾ Vgl. hierüber E. Hägg lund, Holzchemie S. 1974, Leipzig 1928. ²⁰⁾ Papier-Ztg. 25, 3528 [1900].

wiesen, nach dem das Lignin verholzter Faser durch Phenole bei 180—200° herausgelöst werden kann. Dieser Vorgang gelingt wesentlich schneller und besser, wenn den zur Extraktion verwendeten Phenolen kleine Mengen von Mineralsäuren zugesetzt werden²¹⁾. Auch hier geht offenbar dem Lösungsvorgang die notwendige hydrolytische Spaltung des Lignin-kohlehydrat-komplexes voran. Die Bedeutung des Vorhandenseins freier Säure bzw. einer erheblichen H-Ionenkonzentration als aufschließendes Agens durch seine spaltende Wirkung auf den Lignin-kohlehydrat-komplex ist auch sonst erkannt worden. So hat Br onnert vorgeschlagen, zur Herstellung chemisch reiner Cellulose dem Sulfitkochprozeß eine Vorkochung mit verdünnter (1%iger) Schwefelsäure vorausgehen zu lassen.

Da beim Chlorierungsprozeß erhebliche Mengen freier Säure entstehen, so lag es nahe, diese Säure für den erwähnten Vorgang auszunutzen. Durch Anwendung eines bestimmten Feuchtigkeitsgehalts hat man, wie oben dargelegt wurde, die auf die Faser einwirkende Säurekonzentration und Temperatur in der Hand, und es sind auch Bedingungen von mir angegeben worden, unter denen sich eine günstige Wirkung erzielen läßt. Es zeigte sich jedoch andererseits, daß es schwierig ist und vor allem technisch kaum durchführbar, die Bedingungen so zu wählen, daß die hydrolytische Wirkung auf die Faser selbst ausbleibt. Es ist daher ratsamer, die bei der Chlorierung entstehende Salzsäure zu gewinnen, und gegebenenfalls das Fasermaterial vor der Chlorbehandlung der Einwirkung der Säure auszusetzen, wobei Temperatur und Konzentration genau in den gewünschten Grenzen gehalten werden können.

Man kann auf diese Weise auf direktem Wege ohne eine besondere Nachreinigung Zellstoffe mit einem α-Cellulosegehalt von etwa 90% erhalten. Das Arbeiten mit verdünnter Salzsäure auch bei mäßig erhöhter Temperatur hat natürlich technische Schwierigkeiten, die nicht aus dem Auge zu lassen sind.

Es ist ferner wiederholt darauf hinzuweisen, daß die Erzeugung besonders reiner Cellulose aus verholzter Faser stets mit einem entsprechenden Ausbeuteverlust verbunden ist, der sich neben dem umständlicheren Herstellungsverfahren bezahlt machen muß, wenn man an die fabrikatorische Herstellung reiner Cellulosen geht.

²¹⁾ Cellulosechemie 4, 61 [1923].

(Fortsetzung folgt.)

Biochemische Studien über Jod.

Von K. SCHARRER.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei, Weihenstephan b. München.

Vorgetragen in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 11. Mai 1928.)

Unsere Arbeiten in der Jodfrage haben die Aufgabe, die Beziehungen des Jods zum Boden, zur Pflanze, zum Tier zu verfolgen und den Kreislauf des Jods vom Boden über Pflanze, Tier zum Menschen zu klären, wobei das letzte Stück dieses Weges bereits ein mit Humanmedizinern gemeinsam zu behandelndes Grenzgebiet darstellt.

Vor allem wurde, um Einblick in die Methodik zu gewinnen, die Einwirkung des Jods auf Milchziegen studiert, und zwar zuerst mit Jodgaben, die als mit Absicht „massive Dosen“ angesprochen werden müssen.

Die Milch und das Blut dieser Milchziegen, von denen eine Gruppe ohne Jod, die andere Gruppe mit 60 bzw.

120 und 180 mg Jod zum Grundfutter als Natriumjodid in Tablettenform gefüttert worden waren, wurden auf Jod untersucht. Bei den mit Jod gefütterten Tieren trat unter der Wirkung der hohen Jodgaben eine Vervielfachung des natürlichen Jodgehaltes sowohl der Milch als auch des ebenfalls untersuchten Blutjodspiegels zutage.

Kurz zusammengefaßt lassen die Versuche erkennen, daß peroral zugeführtes anorganisch gebundenes Jod trotz gleichzeitiger Fütterung quantitativ vom Darm resorbiert wird. Eine tägliche perorale Jodzufuhr von über 100 mg bei Milchziegen führt zu einer Jodierung der Körperflüssigkeiten, insbesondere der Milch, von einer

Höhe, die nicht mehr als physiologisch angesprochen werden kann, wenn auch sonst eine schädliche Einwirkung auf den Gesundheitszustand der Tiere nicht festgestellt wurde. Eine durch längere Zeit erfolgte außerordentliche Jodzufuhr hatte bei Ziege und Schwein nicht eine nachträglich anhaltende höhere Jodierung der Körperflüssigkeit zur Folge.

Die jeweiligen Jodgaben blieben ohne Einfluß auf das Verhalten und den Gesundheitszustand der Tiere. Die Jodgaben von 60 und 120 mg pro Tier und Tag vermochten keine sicheren Steigerungen des Milchertrages hervorzurufen. Die Zunahme der Milchmenge durch die Gabe von 60 mg war zudem nur von kurzer Dauer. Im Gegensatz dazu verursachte die Jodgabe von 180 mg pro Tier und Tag eine beträchtliche Steigerung des Milchertrages. Die Untersuchungen des Fettgehaltes der Milch zeigten, daß bei einer Jodgabe von 120 mg pro Tier und Tag die absolute Fettmenge höher war, der prozentische Fettgehalt jedoch, bedingt durch die Steigerung der Milchmenge, niedriger erschien. Bei einer Gabe von 180 mg pro Tier und Tag stieg anfangs die absolute Fettmenge und fiel dann wieder, während der prozentische Fettgehalt ständig niedriger war. Irgendwelche Beeinflussung des Gewichtes durch die Jodgaben hat nicht stattgefunden. Eine Einwirkung des Jods auf die Geschlechtstätigkeit konnte nicht festgestellt werden.

Die Untersuchung der Milch der Ziegen eines weiteren Jodfütterungsversuches, wobei Gaben von 7,5 bzw. 15 mg Jod (als Natriumjodid in Tablettenform) verabreicht wurden, erfolgte in einer Weise, daß bei den Analysen eine horizontale Beobachtungsart gewählt wurde, also zu verschiedenen charakteristischen Zeitpunkten der Versuchsperioden die Milch sämtlicher Tiere zur Untersuchung kam. Das Resultat bestätigte bei den Tieren ohne Jodfütterung die früheren Ergebnisse hinsichtlich des beobachteten normalen Milchjodgehaltes. Bei den Tieren mit Jodfutter zeigte sich auch noch bei diesen geringen Dosen ein gegenüber der normalen Milch beträchtlich erhöhter Judgehalt; die Untersuchung der Übergangsgeschwindigkeit des peroral zugeführten Jods in die Milch ergab, daß der Übertritt des Jods in die Milch schon in den ersten 30 Minuten so erheblich war, daß in diesem Teilstück die ursprünglich normale Jodierung auf das Zwanzigfache erhöht wurde. Der Kullminationspunkt wurde schon nach wenigen Stunden erreicht, und die Rückkehr zur Norm vollzog sich bei erst raschem, dann langsamem Sinken in vier Tagen. Die Schlußfolgerungen, die aus dieser Untersuchung auf den Chemismus dieses zweiten Ziegenversuchs gezogen werden können, sind somit ähnliche wie die bereits beim ersten Ziegenversuch erwähnten. Eine durch längere Zeit erfolgte außerordentliche Jodzufuhr hat bei Ziegen nicht eine nachträglich anhaltende höhere Jodierung der Körperflüssigkeiten zur Folge.

Fußend auf den Erfahrungen der Einwirkung des Jods auf Milchziegen wurden die Versuche nun weiterhin auf Milchkühe ausgedehnt. Jodgaben von 1,53 mg (= 2 mg KJ) und 3,82 mg J (= 5 mg KJ) pro Tier und Tag konnten keine sichere Erhöhung des Milchertrages hervorrufen. Gleichwohl äußerte sich der Einfluß der Gabe von 3,82 mg Jod insofern, daß innerhalb des Fortschritts der Laktationszeit eine deutliche langsamere Senkung der Milchmenge eintrat als bei Tieren ohne Jod und mit 1,53 mg Jod. Die Wirkung von 76,45 mg (= 100 mg KJ) pro Tier und Tag kam in einer beträchtlichen, während der ganzen Dauer des Versuchs anhaltenden Zunahme der Milchmenge zum Ausdruck. Der prozentische Fettgehalt der Milch und die absolute Fett-

menge wurden durch die Verabreichung von 1,53 mg Jod etwas vermindert. Auch die Gabe von 3,82 mg Jod verursachte eine geringe Abnahme des prozentischen Fettgehaltes, jedoch blieb die absolute Fettmenge gleich, bedingt durch die höhere Milchsekretion. Eine geringfügige Abnahme erfuhr der Fettgehalt durch 76,45 mg Jod, die absolute Fettmenge jedoch eine bemerkenswerte Zunahme durch die verbesserte Milchleistung. Die chemische Untersuchung ergab, daß die Verabreichung einer Jodgabe von 76,45 mg Jod eine bedeutende Steigerung der Milchjodierung zur Folge hatte, nämlich ungefähr die zehnfache Erhöhung der normalen erreichte. Aber auch die Jodgaben von 1,53 und 3,82 mg Jod ergaben noch eine deutliche Erhöhung des Milchspiegels (um etwa 40—100%).

Ein weiterer Fütterungsversuch, dessen Hauptfragestellung die Wirkung einer Mineralsalzmischung auf das Wachstum von Schweinen war, wurde von uns dazu benutzt, um den Judgehalt wichtiger tierischer Organe zu studieren. Neben einer Mineralsalzmischung ohne Jod wurde auch eine solche mit Jod verwendet. Der natürliche Judgehalt des Grünfutters betrug etwa 250 γ, das Mehr durch die jodhaltige Mineralsalzmischung 1700 γ, also um 700% mehr. Von den vier Gruppen des Versuches (Grundfutter, Grundfutter + Mineralsalzmischung ohne Jod, Grundfutter + Mineralsalzmischung mit Jod, Grundfutter + Mineralsalzmischung mit Jod + Molkeeiweiß) wurde je ein Tier unmittelbar am Tage nach der letzten Jodgabe geschlachtet und der Judgehalt der Organe bestimmt. Die gefundenen Jodmengen in den Organen der Normaltiere waren nicht wesentlich verschieden von den Ergebnissen anderer Untersucher, z. B. Th. v. Fellenbergs. Größere Verschiedenheiten traten aber bei den Versuchstieren hervor. Während Muskeln, Fett, Lunge und Herz keine bemerkenswerten Unterschiede gegenüber diesen Organen der Normaltiere zeigten, war der Judgehalt in Leber, Niere und Milz der Versuchstiere bedeutend höher als bei den Normaltieren. Die Organe der reinen Arbeitsleistung (Muskel, Herz) und die Elemente der Speicherung (Fett) wiesen demnach keinen erhöhten Judgehalt auf, dafür war das um so mehr bei den Organen zu beobachten, die in erster Linie den Stoffwechsel besorgen (Leber, Milz, Niere). Bemerkenswert ist, daß die Reihenfolge des Judgehaltes der Organe, nach steigendem Judgehalt geordnet, sich als gleichartig mit derjenigen erwiesen hat, die M. Takemura noch subkutaner Verabreichung von Kaliumjodid bei Kaninchen und Maus gefunden hat. Zusammenfassend kann über diese Versuche ausgesagt werden, daß der Judgehalt in den Organen Herz, Leber, Lunge, Niere und Milz sowie in Fett und Muskeln des Schweines Schwankungen unterworfen ist. Doch ist die Menge, absolut genommen (5—40 γ%), gering. Nach längerer peroraler Zufuhr von anorganischem Jod reagieren von den genannten Organen nur Leber, Niere und Milz mit einem merklich erhöhten Judgehalt (bei der Niere maximal 66 γ%); doch hält sich auch hier die absolute Menge in bescheidenen Grenzen.

Der Vergleich des Milchjodspiegels von Tieren an der Nordseeküste mit solchen Oberbayerns ergab interessante Resultate. Der Judgehalt der Milch von Kühen auf Marschweiden bzw. bei Verfütterung mit dort gewonnenem Heu hat sich um etwa 50% höher erwiesen als in Süddeutschland, wo man für die gleiche Jahreszeit (Sommer) mit maximal 5 γ zu rechnen hat; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Marschweiden infolge Eindämmung keine direkte Bewässerung durch das Meer haben, ihnen also nur durch das Grundwasser und viel-

leicht durch die Luft etwas Jod zugeführt wird. Dagegen sind die Halligweiden wiederholten Meeresüberschwemmungen ausgesetzt. Bei den Milchproben von Kühen und Schafen solcher Halligweiden wurde eine mehrfach höhere Jodierung gegenüber der Milch hier in Oberbayern gefunden, nämlich etwa 300 bis 800% mehr. Dies entspricht einer Größenordnung, wie sie bei unseren Versuchen in Weihenstephan nur bei Tieren mit einer peroralen Zufuhr von 100 mg Kaliumjodid täglich neben der normalen Fütterung festgestellt werden konnte.

Die Einwirkung des Jods auf Hefe wurde von uns ziemlich eingehend studiert. Von Jodiden gelangten zur Verwendung die des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Lithiums, Rubidiums, Cäsiums, Calciums, Magnesiums sowie die Jodwasserstoffsäure; von Jodaten das Kaliumbijodat, Kaliumjodat, Natrium-, Rubidium- und Calciumjodat; von Perjodaten das Kalium- und Natriumperjodat sowie die Perjodsäure. Was den Einfluß des Jods auf die Vermehrungstätigkeit der Hefe anbelangt, so fanden wir, daß anorganisch gebundenes Jod zwar in geringen Konzentrationen beschleunigend auf die Vermehrungs-

tätigkeit der Hefe wirkte, eine Stimulation aber im Sinne einer tatsächlichen Erhöhung des maximalen Erntegewichtes bei unseren bisherigen Versuchen nicht nachweisbar war. Die Hefe ist imstande, Jod zu speichern. Doch scheint ein Teil des Jods nur in lockerer Bindung festgehalten zu werden. Die Giftigkeit des Jods steht in Beziehung zu seiner chemischen Bindung; nach zunehmender Giftigkeit geordnet, erhalten wir die Anionenreihe: $J^- < JO_3^- < JO_4^-$. Innerhalb dieser Gruppen macht sich der verschiedene Einfluß der Kationen stark geltend. Nach den bis jetzt abgeschlossenen Versuchen kommt dem Jod keine wesentliche Bedeutung für den Stoffwechsel der Hefe zu.

Unsere biochemischen Studien über Jod werden von uns nach den verschiedensten Richtungen hin fortgesetzt, da wir der Ansicht sind, daß nur durch möglichst gründliche Experimentalarbeiten die schwierige Frage der physiologischen Bedeutung des Jods einigermaßen mit Aussicht auf Erfolg gelöst werden kann, wobei uns besonders die Zusammenarbeit mit der Medizin von prinzipieller Wichtigkeit erscheint. [A. 131.]

Über die Änderung der Fluorescenz im ultravioletten Lichte.

Von MAX HAITINGER und VIKTOR REICH.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der höheren Bundeslehranstalt und Bundesversuchsanstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau in Klosterneuburg.)

(Eingeg. 23. Juni 1928.)

Gelegentlich unserer Versuche über das Verhalten von Trauben- und Obstwein¹⁾ und Pflanzensaft²⁾ überhaupt im ultravioletten Lichte haben wir Ätherausschüttelungen dieser Weine, die wir vom Filtrierpapier aufsaugen ließen, längere Zeit aufbewahrt und sie dem Einfluß von Licht und Luft ausgesetzt. Wir konnten dabei die Wahrnehmung machen, daß die Fluoreszenzfarben (blau beim Obstwein, weiß beim Traubenwein) allmählich verblaßten. Dies hat uns veranlaßt, Filtrierpapierstreifen, in denen wir die diesbezüglichen Weine capillar aufsteigen ließen, in Glaskügelchen einzuschließen, die a) mit Luft, b) mit Kohlensäure gefüllt waren. Ein Paar dieser Röhren wurde dem diffusen Tageslicht ausgesetzt, ein anderes Paar im Dunkeln aufbewahrt. Von den im Lichte gestandenen Röhren zeigte der Streifen in der Kohlensäureatmosphäre keine Veränderung gegenüber dem in der mit Luft gefüllten Röhre. Die beiden im Dunkeln aufbewahrten Streifen verhielten sich ebenso.

Dagegen waren die Streifen der belichteten Röhren gegenüber jenen, die im Dunkeln aufbewahrt waren, schon nach einigen Wochen deutlich blasser im Farbton. Dies schien uns darauf hinzuweisen, daß die Abnahme der Intensität der Fluoreszenz nicht auf eine Wirkung des Luftsauerstoffes, sondern auf einen Einfluß des Lichtes zurückzuführen sei.

Auch O. G e r n g r o ß und M. Schulz³⁾ haben über eine auffallende Lichtempfindlichkeit der gelben Fluoreszenz der Milch berichtet, eine Wahrnehmung, die auch wir gemacht hatten, die besonders deutlich zutage tritt, wenn man einen Filtrierpapierstreifen in Milch eintaucht und trocknen läßt⁴⁾.

Wir haben uns daher bemüht, die Änderungen der Fluoreszenzfarben eingehender zu studieren und haben

zu diesem Zwecke zunächst stark violett fluorescierendes Packpapier teilweise mit Münzen, Porzellan und Glas bedeckt und dieses durch 30 Minuten dem vollen unfiltrierten Lichte der Quecksilberdampflampe ausgesetzt. Bei Betrachtung desselben unter dem durch ein Uviolglas filtrierten ultravioletten Lichte fanden wir jene Stellen, welche durch Metall oder Porzellan abgedeckt waren, in der ursprünglichen violetten Farbe und Intensität fluorescieren, die mit Glas bedeckten Stellen in einem schwächeren Farbton aufleuchten, während an den unbedeckten Stellen die Fluoreszenz ganz ausgelöscht war.

Wir haben dann den Versuch mit Filtrierpapier, das mit einer verdünnten Lösung (1% und weniger) von Salicylsäure, Glycin, Fluorescein oder dem Ätherextrakt von Obstwein getränkt war, welches violett, blaugrau, gelb bzw. blau fluorescierte, wiederholt und kamen zu demselben Resultat. Bei Salicylsäure konnten wir schon nach einer Bestrahlung von 5 Minuten einen deutlichen Farbenkontrast wahrnehmen.

Im unfiltrierten ultravioletten Lichte war nach einstündiger Belichtung eine Farbenänderung nicht zu erkennen. Auch durch Einwirkung intensiven Sonnenlichtes wird ein Verblassen der Fluoreszenzfarbe hervorgerufen. Nur dauert es ungleich länger, bis ein Farbenkontrast wahrnehmbar ist. Ob die Ursache dieser Erscheinung darin zu suchen ist, daß das Uviolglasfilter durch eine Absorption das Ultraviolettschwächt, oder ob auch langwelligere Strahlen in dieser Richtung wirksam sind, ist noch unaufgeklärt.

Die Untersuchung dieser Frage wird weiterverfolgt und in der spektroskopischen Abteilung des II. physikalischen Institutes der Universität Wien fortgesetzt. Der Leiter derselben, Herr Prof. Dr. Ed. Haschek, hat seine Mitarbeit zugesagt.

Die rasche Veränderung der Fluoreszenzfarben erscheint uns aber nicht unwichtig für den Analytiker. Jedenfalls ergibt sich daraus die Notwendigkeit, die für

¹⁾ Wein u. Rebe 9, 507—513; Allg. Wein-Ztg. 44, H. 6, 7, 18.

²⁾ Wein u. Rebe 10, 30—33; Allg. Wein-Ztg. 44, H. 22.

³⁾ Chem.-Ztg. 51/52, 501—502 [1927].

⁴⁾ Fortschr. d. Landw. 3, 10. 1928.