

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 Weihestephän 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: $J' < JO_4' < JO_3'$. 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 Fluoreszenz 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 Pflanzensäften²⁾ 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 Glasröhren 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. Gerngroß 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 fluorescierenden Packpapier teilweise mit Münzen, Porzellan und Glas bedeckt und dieses durch 30 Minuten dem vollen unfiltrierten Lichte der Quecksilberdampfampe 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 Verblässen 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 Ultraviolett schwächt, 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.

die Fluoreszenzanalyse so notwendigen Testproben⁵⁾ im Dunkeln aufzubewahren; dann ist es auch möglich, durch Belichtung von Filtrierpapier im unfiltrierten Quecksilberlichte während einer halben bis zu einer ganzen Stunde wirklich fluoreszierendes derartiges Papier zu erhalten.

⁵⁾ Häitinger, Jörg u. Reich, Ztschr. angew. Chem. 41, 815 ff. [1928].

pier für die Adsorptionsversuche zu erhalten. Endlich lassen sich vielleicht aus der Zeit, die zur Fluoreszenzänderung notwendig ist, noch weitere Schlüsse ziehen, die namentlich in bezug auf die in der Natur so häufig auftretende blaue Fluoreszenz wünschenswert wären; eine Frage, die noch näher untersucht werden soll.

[A. 135.]

Nachträge zur 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker vom 30. Mai bis 3. Juni in Dresden.

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Priv.-Dozent Dr. A. Simon, Stuttgart: „Aus der Komplexchemie des Lithiums.“

Die experimentellen Grundlagen zum Ausbau einer systematischen Verwandtschaftslehre sind von Biltz und seiner Schule fast ausschließlich durch Studien an Ammoniakaten einer außerordentlich großen Zahl von anorganischen Salzen geschaffen worden. Da nun die Möglichkeit besteht, durch geeignete Variation der komplexbildenden Komponente neue Gesichtspunkte zur Beurteilung des valenzchemischen Verhaltens der Metalle und ihrer Salze zu gewinnen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Gläuner versucht, bei den Lithiumhalogeniden den Addenden Ammoniak wenig aber systematisch zu variieren und an seiner Stelle die Methylsubstitutionsprodukte, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin zu verwenden. Wir wählten Lithium als Zentralatom, da dessen einfache atomistische Struktur besonders klare Verhältnisse erwarten ließ. — Gearbeitet wurde im Tensieudiometer, indem man bei -80° über den völlig reinen, trockenen, luftfreien, vorher mit Ammoniak aufgelockerten Lithiumhalogeniden die Methylamine kondensierte und die sich dabei bildenden komplexen Salze isobar bei 14 mm abbaute. Es entstehen dabei weiße, voluminöse Salze, und zwar bildet das LiCl mit Monomethylamin eine 4er-, eine 3er-, eine 2er- und eine 1er-Monomethylaminverbindung. Beim Dimethylamin treten maximal 3 Mole in Reaktion und bilden eine 3er-, 2er- und 1er-Verbindung, während das Trimethylamin nur noch eine 2er- und 1er-Verbindung mit dem Lithiumchlorid einzugehen vermag. Das LiBr bildet mit Monomethylamin 5 Verbindungen, wovon 5 und 4 wenig löslich ineinander sind und auch 2 und 1 Mischkristalle bilden. — Auch mit Dimethylamin lassen sich beim Bromid 5 ganzmolege Verbindungen realisieren. Außerdem treten Verbindungen mit gebrochener Molzahl auf, während mit Trimethylamin nur ein 2er- und 1er-Komplex herzustellen ist. — Beim System LiJ-Monomethylamin gehen maximal 3,5-Mole des letzteren in Reaktion, während denn hier überhaupt die Verbindungen mit gebrochener Molzahl zunehmen. — Mit Diamin bildet das Jodid maximal eine 3er-Verbindung und mit dem Triamin maximal eine 2er-Verbindung. Alle diese Salze sind weiß. Die letzten Reste der einzelnen Amine werden auch hier erst bei wesentlich erhöhter Temperatur abgegeben. — Da bei diesen Untersuchungen sowohl das Anion als auch der Addend variiert wurden, ergaben sich prinzipiell 2 Vergleichsmöglichkeiten: 1. Vergleich der verschiedenen komplexen Verbindungen bei gleichem Halogenid mit verschiedenen Aminen und 2. Vergleich der verschiedenen komplexen Verbindungen bei gleichem Amin und verschiedenen Lithiumhalogeniden. — Beim Vergleich nach 2 ergibt sich, daß die Anlagerungsfähigkeit beim Bromid ein Maximum erreicht. Im allgemeinen steigt die Zersetzungstemperatur bei gleicher Molzahl Amin vom Chlorid über Bromid zum Jodid. Der Vergleich nach 1. ergibt, daß die Anlagerungsfähigkeit zwar beim Bromid wieder ein Maximum aufweist, daß sie aber vom Mono- zum Trimethylamin abnimmt. Weiterhin scheint sich die Größe des angelagerten Moleküls in einer Abnahme der Anlagerungsfähigkeit auszuwirken, und beim Triamin macht sich die Größe des Addenden, wenn man von den chemischen Verschiedenheiten dieser Amine zuerst einmal abieht, schon stark nivellierend bemerkbar, insofern, als hier alle 3 Lithiumhalogenide maximal nur noch eine 2er-Verbindung bilden. Auch die Zersetzungstemperaturen sind bei

gleicher Molzahl beim Triamin am niedersten und steigen im allgemeinen über das Di- zum Monomethylamin. — Aus den Valenzisobaren, sowie Bildungswärmen ergibt sich, daß die Komplexe mit niedriger Molzahl am beständigsten sind, jedoch deuten die starken Diskontinuitäten der Valenzisobaren darauf hin, daß die Methylamine teilweise in verschiedenen Koordinationsschalen angelagert wurden, wodurch auch die 5er-Verbindungen verständlich werden, die ja nach den Berechnungen von Hüttig und Straubel bei Anlagerung in derselben Koordinationsschale im allgemeinen nicht zu erwarten sind.

Diskussion: Die Herren Pfeiffer, Schneider u. Votr.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

K. Rehorst: „Über das Saponin der Zuckerrübe.“ (Aus dem Institut für Biochemie und landwirtschaftliche Technologie der Universität Breslau.)

Zur Darstellung des Saponins wurden Trockenschnitzel aus Rübenzuckerfabriken mit Natronlauge ausgezogen. Das Filtrat wird angesäuert und liefert einen Niederschlag, aus dem das Saponin durch Auskochen mit Alkohol und Fällen der Lösung mit Petroläther erhalten werden kann. Reinigung erfolgt durch Umfällen, Ausziehen mit Wasser, Dialyse sowie durch Extraktion mit Äther, in dem das Saponin löslich ist. Ausbeute an reinem Saponin 0,5%, berechnet auf Trockenschnitzel. F. Ehrlich und K. Rehorst stellten fest, daß der einzige Kohlenhydratbestandteil des Rübensaponins d-Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, ist. Diese Aldehydcarbonsäure ist bei dieser Gelegenheit zum ersten Male rein und kristallisiert gewonnen worden; sie macht 30% des Saponinmoleküls aus. — Für das Zuckerrübensaponin wird die Formel $C_{31}H_{48}O_8$ aufgestellt (Andrlík $C_{32}H_{50}O_8$, van der Haar $C_{31}H_{50}O_8$). Das Sapogenin enthält keine Doppelbindung und kristallisiert mit 2 Molekülen Kristallwasser, $C_{31}H_{46}O_3 \cdot 2H_2O$, die bei 100° weggetrocknet werden können. Ältere Präparate halten gelegentlich selbst beim Trocknen bis 150° ein halbes Molekül Konstitutionswasser zurück, $C_{31}H_{48}O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. — Die Anwendung der von Winterstein und namentlich van der Haar für Sapogeninuntersuchungen eingeführten Zinkstaubdestillation auf das Rübensapogenin lieferte neben Kohlensäure und brenzlig riechenden flüchtigen Produkten ein dickes Öl, das zum Teil mit Wasserdämpfen übergetrieben werden konnte. Der nicht flüchtige Anteil war gelb, grünlich fluoreszierend, und gab ebenso wie das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl, sowie das Saponin und das Sapogenin die Liebermannsche Cholestolprobe. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil wurde im Vakuum fraktioniert. Ein auch nur annähernd einheitlicher Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden, was ebenso wie die verschiedenen physikalischen Konstanten (Lichtbrechungsvermögen) einzelner Fraktionen für die Uneinheitlichkeit des entstandenen Produktes spricht. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des optisch aktiven, rechtsdrehenden Öles stimmen auf die Formel $C_{31}H_{54}$. Die fast farblose, nicht mehr fluoreszierende, ziemlich dünnflüssige, zugleich ätherisch (Cedernöl) und brenzlig riechende Substanz entfärbt Permanganat- sowie Bromlösung, wodurch Doppelbindungen angezeigt werden. Bei der Hydrierung mit Palladiumchlorür wurde genau die für eine Doppelbindung berechnete Wasser-