

Menge von leicht zugänglichen Stoffen muß um so mehr zu vergleichenden Untersuchungen verlocken, als durch die Eigenart dieser Synthesen gerade solche Typen bequem zugänglich geworden sind, die bisher der Synthese Widerstand geleistet haben.

So werden die von Katz mit Erfolg begonnenen röntgenspektrographischen Untersuchungen hier ein reiches Feld der Betätigung finden, und man wird dabei auf interessante Ergebnisse rechnen dürfen.

Auch die Bestimmung der Dipol-Momente würde vermutlich auf dem Gebiete der „Diene“ zu Resultaten führen, die uns vielleicht das Verständnis für ihren so überraschend glatten Verlauf erschließen könnten.

Wie es in dieser Beziehung mit dem neu entdeckten *Raman-Effekt* steht, vermag ich nicht zu sagen, aber es ist möglich, daß auch dieses Gebiet der Spektroskopie

uns bei den zahlreichen, durch „Dien-Synthesen“ erschlossenen Verbindungen zu neuer Erkenntnis verhelfen wird. —

Gewiß ließe sich die Zahl der dieses Gebiet betreffenden Auswirkungen der „Dien“-Synthesen noch erheblich erweitern, aber es sei mit diesen Andeutungen genug! Es ist mir ja heute überhaupt noch nicht möglich, ein fertiges und abgeschlossenes Bild des durch „Dien“-Synthesen Erreichbaren zu entwerfen. Die Dinge sind noch in lebhaftester Entwicklung, und die Zeit seit ihrer Entdeckung ist noch zu kurz, als daß ich es wagen könnte, mehr als eine flüchtige Skizze zu entwerfen! Aber sie wird, ich hoffe, genügen, um die Eigenart und die Bedeutung des neuen Aufbauprinzips deutlich hervortreten zu lassen. [A. 137.]

Über Carotinoidfarbstoffe.

Von Prof. Dr. P. KARRER, Zürich.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulé's Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 30. August 1929.)

Ungefähr zu der Zeit, als Kekulé, dessen Gedenken wir heute feiern, geboren wurde, d. h. 1830/31, hat Wackenroder¹⁾ aus der Mohrrübe den ersten Carotinoidfarbstoff, daß *Carotin* isoliert, nach welchem, einem Vorschlag von Tswett²⁾ entsprechend, die ganze Gruppe ähnlicher, gelber Pigmentfarbstoffe den Namen „*Carotinoide*“ erhalten hat. Wenig später, 1837, versuchte Berzelius³⁾, aus gelb gewordenem Laub das färbende Prinzip zu extrahieren; er vermochte diese für die damalige Zeit zu schwierige Aufgabe nicht zu lösen, indem er den Farbstoff von fettartigen Begleitstoffen nicht trennen konnte. „Dieser gelbe Farbstoff“, schreibt er, „ist also ein eigentümliches Fett, ein Mittel Ding zwischen Fetten und Ölen, welches ausgebleicht werden kann.“ Für dieses gelbe Pigment prägte er den Namen *Xanthophyll*, welchen Willstätter und Mieg später für den einen der beiden gelben Blattfarbstoffe übernommen haben.

Das Carotin ist seit Wackenroder häufig untersucht worden⁴⁾; Arnaud⁵⁾ wies sein Vorkommen in grünen Blättern nach und stellte seine Kohlenwasserstoffnatur sicher. Von Willstätter⁶⁾, dem man viele grundlegende Arbeiten auf dem Carotinoidgebiet verdankt, stammt die heute allgemein anerkannte Molekularformel $C_{40}H_{56}$. Escher fand es ferner im *Corpus luteum* der Kuh⁷⁾.

Mit diesem Kohlenwasserstoff isomer ist das färbende Prinzip der Tomate (*Lycopersicum esculentum*⁸⁾), welchem verschiedene Forscher auf der Spur waren, bevor es von Willstätter und Escher⁹⁾ rein her-

gestellt werden konnte; seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{56}$.

Daß die gelben Pigmente der Chloroplasten nicht einheitlich sind, haben verschiedene Forscher frühzeitig erkannt¹⁰⁾; namentlich J. Borodin¹¹⁾ zeigte, daß sich im grünen Blatt neben Carotin ein weiterer gelber Farbstoff findet, und M. Tswett¹²⁾ will darin durch fraktionierte Adsorption vier verschiedene gelbe Komponenten, die *Xanthophylle* α , α' , α'' und β nachgewiesen haben. Ein solches Xanthophyll haben Willstätter und Mieg¹³⁾ in kristallisierter Form gewonnen; es besitzt die Formel $C_{40}H_{56}O_2$. Isomer damit ist der Farbstoff des Hühnereidotterers, das *Lutein*¹⁴⁾, welches dem Xanthophyll äußerst ähnlich ist, aber einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Die Beziehungen zwischen Xanthophyll und Lutein können heute noch nicht als abgeklärt bezeichnet werden. Die Schmelzpunktsdifferenz von etwa 20° (Xanthophyll Smp. 174°, Lutein 193°), die nach früheren Angaben zwischen den beiden Farbstoffen zu bestehen schien, konnten wir durch häufiges Umkristallisieren des Xanthophylls bis auf etwa 6° verringern, indem die bisher reinsten Xanthophyllpräparate erst bei 186–187° zu schmelzen beginnen. Es ist daher wohl möglich, daß der Hauptbestandteil des Xanthophylls einmal mit Lutein identisch befunden wird. Sicher verschieden davon ist dagegen der Maisfarbstoff *Zeaxanthin*, den wir kürzlich aus gelbem Mais isolierten: 100 kg Mais ergeben etwa 0,05 g dieses prachtvoll kristallisierten gelben Pigmentes. Zeaxanthin hat dieselbe Bruttozusammensetzung wie Xanthophyll und Lutein $C_{40}H_{56}O_2$, zeichnet sich aber von diesen durch höheren Schmelzpunkt (201°) schwerere Löslichkeit, andere Farbe und Kristallisation, und auch im chemischen Verhalten, aus: beispielsweise kristallisiert es aus Methylalkohol ohne Lösungsmittel, während Xanthophyll und Lutein 1 Mol. Kristallmethylalkohol enthalten.

In diese gleiche Reihe gehört auch ein Lipochromfarbstoff aus Braunalgen (Phäophyceen), das *Fucoaxanthin*,

¹⁰⁾ G. G. Stokes, *Proceed. Roy. Soc., London* 13, 144 [1864]. H. C. Sorby, ebenda 21, 442 [1873].

¹¹⁾ *Melanges biologiques tirés du Bull. de l'Acad. Impér. de St. Petersburg* 11, 512 [1883].

¹²⁾ Die Chromophylle in der Pflanzen- u. Tierwelt. Warschau 1910.

¹³⁾ LIEBIGS Ann. 355, 1 ff. [1907].

¹⁴⁾ Willstätter u. Escher, *Ztschr. physiol. Chem.* 76, 214 [1912].

¹⁾ Geigers Magazin f. Pharm. 33, 144 [1831].

²⁾ Ber. Dtsch. botan. Ges. 29, 630 [1911].

³⁾ LIEBIGS Ann. 21, 257 [1837].

⁴⁾ Zeise, LIEBIGS Ann. 62, 380 [1847]; Husemann, ebenda 117, 200 [1861]; Arch. f. Pharm. (2) 129, 30 [1867].

⁵⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* 100, 751 [1885]; 102, 1119, 1319 [1886]; 104, 1293 [1887]; 109, 911 [1889]; *Bull. Soc. Chim. ind.* 48, 64 [1887].

⁶⁾ LIEBIGS Ann. 355, 1 [1907].

⁷⁾ *Ztschr. physiol. Chem.* 83, 198 [1913].

⁸⁾ A. Millardet, *Notes sur une substance colorante nouvelle (Solanorubine) découverte dans la Tomate*. Nancy 1876. A. Arnaud, *Compt. rend. Acad. Sciences* 102, 1119. C. A. Schunck, *The Xanthophyll group of yellow colouring matters*. *Proceed. Roy. Soc., London* 72, 165 [1903]. C. Montanari, *Le stazioni sperimentali agrarie italiane* 37, 909 [Pisa 1904].

⁹⁾ *Ztschr. physiol. Chem.* 64, 47 [1910].

welches Willstätter und Page¹⁵⁾ rein darstellten; es besitzt die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_6$ oder wahrscheinlicher $C_{40}H_{56}O_6$, und unterscheidet sich von den vorgenannten Pigmenten durch stärker ausgeprägte basische Eigenschaften, so daß man es z. B. mit 30%iger Salzsäure vollständig aus Äther ausziehen kann.

Endlich dürfen wir zur Gruppe klassischer Carotinoide, wie man diese Verbindungen nennen könnte, auch das von R. Kuhn und W. Wiegand¹⁶⁾ kürzlich aus der Judenkirsche isolierte *Physalien* rechnen, das wahrscheinlich die Formel $C_{60}H_{96}O_4$ besitzt. Während sich aber Carotin, Lycopin, Xanthophyll und Fucoxanthin von einem Kohlenwasserstoff $(C_5H_7)_x$ ableiten, liegt dem Physalien ein Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$ zugrunde. Physalien ist also relativ gesättigter und gehört somit einem etwas anderen Typus an. Dasselbe trifft für den von uns jüngst isolierten *Löwenzahnfarbstoff* zu; auch er leitet sich von einem Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$ ab.

In letzter Zeit hat man erkannt, daß zu den Carotinoiden noch mehrere andere gelbe Naturfarbstoffe gerechnet werden müssen, zwischen denen man früher keine verwandtschaftlichen Beziehungen vermutete. Dazu gehört einmal das *Azafrin* ($C_{31}H_{42}O_5$?), welches Liebermann¹⁷⁾ untersuchte, ferner der Paprikafarbstoff *Capsanthin* ($C_{34}H_{48}O_3$) von Zechmeister¹⁸⁾, das *Bixin* aus *Bixa orella*, das viele Bearbeiter gefunden hat¹⁹⁾, und endlich die Safranfarbstoffe α -, β - und γ -Crocetin, mit welchen wir uns vornehmlich beschäftigten, und von denen α -Crocetin auch in *Gardenia grandiflora* vorkommt.

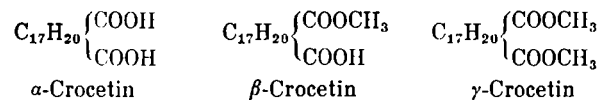
Gerade die neuen Untersuchungen über die letzteren Carotinoidfarbstoffe sind es gewesen, welche der Forschung auf diesem Gebiet einen neuen Impuls gegeben und sie in unerwarteter Weise befruchtet haben.

Die früheren Autoren suchten sich, soweit es das schwer zugängliche Material erlaubte, dadurch Einblick in die Konstitution der gelben Chloroplastenpigmente zu verschaffen, daß sie dieselben oxydierten, evtl. auch mit oder ohne Zinkstaub destillierten. Diese Methoden konnten, wie man heute, bei unseren vorgeschrittenen Kenntnissen beurteilen kann, nicht leicht zum Ziel führen, da sie für diese empfindlichen Substanzen zu destruktiv erscheinen. Merkwürdigerweise sind damals durchgreifende Reduktionen, die zu wiederholten Malen versucht worden sind²⁰⁾ zunächst nicht gelungen; sie wurden aber neuerdings zu den wichtigsten Hilfsmitteln, um Einblick in die Carotinoide zu gewinnen.

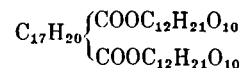
Zwar hat die katalytische Reduktion des Azafrins durch Liebermann und Mühle, wobei eine sehr beträchtliche Wasserstoffaufnahme festgestellt wurde, für die Konstitutionsaufklärung bislang keine größere Bedeutung erlangt, da die Verbindung noch zu wenig erforscht ist. Auch die Hydrierung des Bixins durch Herzig und Faltis im Jahre 1923, führte merkwürdigerweise zunächst zu keinerlei bestimmten Vorstellungen über die Konstitution dieses Körpers. Erst verschiedene Arbeiten aus dem letzten Jahr haben hier einen Fortschritt gebracht.

Fast zur selben Zeit wurde von Zechmeister das Carotin²¹⁾, von uns der Safranfarbstoff²²⁾, das Crocetin, katalytisch reduziert. Der Carotenfarbstoff nahm dabei 11 mol H_2 auf, und da er selbst die Formel $C_{40}H_{56}$ besitzt, so schloß Zechmeister daraus mit Recht, daß er „im wesentlichen“ aliphatischer Natur sein müsse; genauer gesagt spricht die beobachtete Wasserstoffaufnahme für die Anwesenheit von zwei Kohlenstoffringen im Carotin.

Das färbende Prinzip des Safrans ist nicht einheitlicher Art; es setzt sich aus drei Farbstoffen zusammen, dem α -, β - und γ -Crocetin. α -Crocetin ist eine Dicarbonsäure, β -Crocetin ihr Monomethylester, γ -Crocetin der Dimethylester.



α - und β -Crocetin kommen im Safran als Zuckerester vor; ein solcher, von α -Crocetin sich ableitender, konnte kristallisiert isoliert werden. Er besitzt die Zusammensetzung



und ist in Wasser löslich.

Wie Tschirch²³⁾ beobachtet hat, läßt sich den Safrannarben ein großer Teil des Farbstoffs mit Wasser entziehen; dies dürften die α - und β -Crocetinzuckerester sein. Dann bleibt in den Narben ein wasserunlöslicher Farbstoff zurück, in welchen wir wohl bestimmt das wasserunlösliche γ -Crocetin annehmen dürfen. Der Zucker des α -Crocetins ist *Gentiobiose*. Wir haben sie nach der Verseifung des α -Crocetins mit Ammoniak als Octacetat gut kristallisiert isoliert und mit *Gentiobioseacetat* identifiziert.

Crocetin nimmt bei der Hydrierung 7 mol H_2 auf, ist daher rein aliphatischer Natur. Die intensive Farbe des Crocetins, seine starke Lichtabsorption im Ultraviolett, seine intensiven Halochromieerscheinungen, die es beim Zusammentreffen mit konzentrierten Säuren zeigt, und endlich manche Analogien zu den von R. Kuhn und A. Winterstein kürzlich untersuchten Diphenylpolyenen $C_6H_5(CH=CH)_xC_6H_5$ drängten mir die Überzeugung auf, daß alle Doppelbindungen des Farbstoffes konjugiert sind. Für durchgehende Konjugation spricht ferner die Molekularrefraktion. Diese konnte zwar beim Crocetin selbst noch nicht gemessen werden, weil dasselbe nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden kann, und sich bisher auch kein Ester der Verbindung finden ließ, wo die Verhältnisse günstiger liegen. Doch ließ sich dafür der Äthylester des Dihydrocrocetins ge-

¹⁵⁾ LIEBIGS Ann. 404, 237–271 [1914].

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 12, 499 [1929].

¹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 850 [1911]; 46, 1973 [1913]; 48, 1653 [1915].

¹⁸⁾ LIEBIGS Ann. 454, 54, 70 [1927].

¹⁹⁾ Kernott, Journ. prakt. Chem. 1849, 457. Etti, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 864 [1877]. Zwick, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 238, 58 [1900]. Marchlewsky u. Matejko, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 745 [1905]. Van Hasselt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 5 [1911]; 33, 192 [1914]. Heiduschka u. Riffart, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 249, 46 [1911]. Herzig u. Faltis, Monatsh. Chem. 35, 1005 [1914]. I. J. Rinkes u. J. F. B. van Hasselt, Chem. Weekbl. 13, 436 1224 [1916]; 14, 888 [1917]. J. F. B. van Hasselt, ebenda 13, 429 [1916]. Heiduschka u. Panzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 549, 1525 [1917]. Herzig u. Faltis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 927 [1917]; LIEBIGS Ann. 431, 40 [1923]. R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Wiegand, Helv. chim. Acta 11, 723 [1928]. P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer u. Th. B. van Itallie, Helv. chim. Acta 12, 741 [1929].

²⁰⁾ H. H. Escher, Diss., Zürich 1909, S. 81.

²¹⁾ L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 566, 1534 [1928].

²²⁾ P. Karrer u. H. Salomon, Helv. chim. Acta 10, 397 [1927]; 11, 513, 711 [1924].

²³⁾ Handbuch der Pharmakognosie, II. Abt, S. 1461, Leipzig 1917.

Abhängigkeit des Carotinoidgehaltes der Tiere von demjenigen ihrer Nahrung gezeigt. So fand er, daß carotinfrei gefütterte Rinder nach einiger Zeit fast alles Lipochrom aus dem Körperfett und der Milch verlieren, ferner, daß Hühner, die sehr lipochromarme Nahrung erhielten, Eier mit fast farblosen Eidottern produzierten, aus denen sich Hühner entwickelten, deren Serum und Körperfett praktisch pigmentlos war, die aber lebten und sich entwickelten.

Solche Beobachtungen legten den Schluß nahe, daß diese Carotinoide für das Tier ohne große praktische Bedeutung seien, vielleicht die Rolle indifferenter Stoffwechselprodukte spielen, die sich infolge ihrer Fettlöslichkeit hauptsächlich in diesem ansammeln und in diesem relativ konzentrierten Zustand dem Auge sichtbar werden.

Doch liegen aus neuester Zeit Beobachtungen vor, welche diese Frage in anderem Lichte erscheinen lassen. Rosenheim, Drummond, Webster u. a. haben Farbenreaktionen ausgearbeitet, welche den Nachweis des sog. Vitamins A, des Wachstumsvitamins, erlauben sollen. Diese Reaktionen bestehen darin, daß A-vitaminhaltige Extrakte und Öle, z. B. aus Dorschlebertran, mit Arsentrichlorid oder Antimontrichlorid Blaufärbungen geben, deren Intensität ungefähr dem A-Vitamingehalt parallel geht und daher als Maß für die Konzentration des letzteren angesehen wird.

Carotinoidstoffe zeigen solche blaue Färbungen mit den Chloriden des Arsens und Antimons ebenfalls, und es war daher naheliegend, zu prüfen, ob den Carotinoiden wachstumsfördernde Wirkungen zukommen.

Derartige Untersuchungen waren bereits vor Jahren in England und in Amerika vorgenommen worden. So glaubten z. B. Steenbock³⁶⁾ und seine Mitarbeiter Boutwell³⁷⁾, Gross³⁸⁾ und Sell³⁹⁾, daß bei Mais und Rüben eine Beziehung zwischen der gelben Farbe und der A-Vitaminwirkung der betreffenden Pflanzenteile vorhanden sei. Dagegen kamen Drummond, Channon und Coward⁴⁰⁾ schon im Jahre 1920 zu dem Schluß, daß Lycopin und viermal umkristallisiertes Carotin vom Schmelzpunkt 167,5° keine wachstumsfördernde Wirkung besitzen.

Im verflossenen Jahre hat Herr Prof. H. von Euler die Prüfung von Carotin auf A-Vitaminwirkung erneut aufgenommen, und da wir gerade mit der Untersuchung der Carotinoide beschäftigt waren, uns in freundlicher Weise eingeladen, durch die Beschaffung verschiedener Carotinoidfarbstoffe an diesen Untersuchungen teilzunehmen. So ist es möglich geworden, in verhältnismäßig kurzer Zeit eine große Zahl von natürlichen und künstlichen Carotinoidfarbstoffen auf allfällige A-Vitaminwirkung im Stockholmer Laboratorium zu prüfen.

Die meisten dieser Substanzen, z. B. Lycopin, Fucoxanthin, Crocetin, Bixin, Isobixin, Dihydrobixin usw. wahrscheinlich auch Xanthophyll, erwiesen sich im Rattenversuch als völlig inaktiv⁴¹⁾. Dagegen besaßen alle Carotinpräparate eine sehr beträchtliche Wirksamkeit. Dieser Befund ist neuerdings von drei Seiten, von

Th. Moore in Cambridge, Smedley Maclean in London und Kawakami und Kimm im Laboratorium M. Suzukis bestätigt worden.

Nun kann man gegen diese Versuche sofort einwenden, daß nicht das Carotin selbst, sondern ein unbekannter Begleiter desselben, welcher auch durch häufiges Umkristallisieren nicht entfernt werden kann, die Ursache dieser A-Vitaminwirkung ist. Beim Cholesterin ist es bekanntlich auch durch hundertfaches Umkristallisieren nicht möglich gewesen, die letzten Reste des Ergosterins, der Muttersubstanz des antirachitischen Vitamins, zu entfernen.

Wir haben uns daher selbstverständlich vor allem bemüht, das Carotin in einen möglichst hohen Grad von Reinheit zu bringen. Es wurde beispielsweise neunmal aus Leichtbenzin, die letzten Male im Stickstoffstrom umkristallisiert, wobei als schwerstlösliche Fraktion schließlich aus 3,6 g noch 0,1 g übrigblieben. Durch solche Reinigungsoperationen konnte der Schmelzpunkt von 167,5° bis auf 183° (korrigiert) getrieben werden, und Präparate dieser Art hielten sich ohne Gewichtszunahme im luftgefüllten Exsiccator bis zu 10 Tagen, ein weiteres Zeichen sehr großer Reinheit. Durch alle diese Reinigungsprozesse ließ sich die A-Vitaminwirkung des Carotins nicht vermindern. Wenn sie daher trotz alledem nicht dem Carotin selbst, sondern einer Begleitsubstanz zukommen sollte, so muß diese dem Carotin sehr ähnliche Eigenschaften besitzen und ihm daher konstitutionell wohl auch nahestehen.

Besonders möchte ich hervorheben, daß auch Carotin aus grünen Blättern die gleiche Vitaminwirkung aufweist. In dieser Beziehung ist vielleicht folgender Punkt noch besonderer Erwähnung wert. Wenn man beispielsweise aus Brennesselblättern einerseits Carotin, andererseits Xanthophyll isoliert, so läßt sich im Xanthophyllpräparat schon nach zweimaligem Umkristallisieren keine Vitaminwirkung feststellen, während die Carotinfraction auch nach häufigem Umkristallisieren aktiv bleibt.

Es war möglich, auch ein Carotinpräparat, das 20 Jahre alt war, auf Vitamin-A-Wirkung zu prüfen, und es zeigt dieselbe in unvermindertem Grade.

Wie sich auch die Frage der A-Vitaminwirksamkeit des Carotins einmal lösen mag, sei es, daß sie sich schließlich als eine Eigenschaft des Carotins selbst oder als eine solche eines accessorischen Bestandteils erweisen wird, so darf heute auf jeden Fall festgestellt werden, daß im kristallisierten Carotin von dem Reinheitsgrad, wie wir es heute besitzen, ein A-Vitaminpräparat vorliegt, welches die bisher bekannten, höchst konzentrierten A-Vitaminpräparate, wie sie z. B. im unverseifbaren Anteil des Dorschlebertrans vorliegen, an Wirksamkeit noch übertrifft. Mit Carotin als A-Vitaminfaktor zu arbeiten hat daher ganz zweifellos gewisse Vorteile.

Andererseits muß ausdrücklich betont werden, daß, falls Carotin als solches der Träger der A-Vitaminwirkung ist, in der Natur noch andere, und zwar noch wirksamere Wachstumsfaktoren vorkommen müssen; solche noch wirksamere Substanzen sind zweifellos im unverseifbaren Anteil des Dorschlebertrans, der ja zur Hauptmenge nicht aus A-Vitamin selbst, sondern aus Ballastsubstanzen besteht, vorhanden.

Auch Dijodcarotin, eine gut kristallisierte, beinahe schwarz aussehende Verbindung, die viel schwerer löslich ist als Carotin, hat sich als wachstumsfördernder Faktor erwiesen.

Von anderen Carotinoiden kommt vielleicht dem α -Dihydrocrocetin eine wachstumsfördernde Wirkung zu; doch fallen die Versuche recht inkonstant aus und sind

³⁶⁾ Steenbock, Science 50, 352 [1919].

³⁷⁾ Steenbock und Boutwell, Journ. biol. Chemistry 41, 81 [1920].

³⁸⁾ Steenbock und Gross, ebenda 51, 63 [1922].

³⁹⁾ Steenbock, Sell, Nelson und Buell, ebenda 46, XXXII [1921].

⁴⁰⁾ Journ. prakt. Chem. 19, 1047 [1925]; 14, 668 [1920].

⁴¹⁾ Damit ist natürlich noch nicht gesagt, daß alle diese Verbindungen auch bei anderen Tieren als Wachstumsfaktoren versagen; diese Verhältnisse könnten sich möglicherweise von einer Tierart zur anderen ändern.

noch nicht abgeschlossen. Noch zweifelhafter sind die Resultate mit Lutein.

Nach diesen Beobachtungen ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß gewisse Lipochrome oder Umwandlungsprodukte derselben im tierischen und menschlichen Organismus Funktionen ausüben, welche

unter dem Begriff der A-Vitaminwirkung zusammengefaßt werden.

Für Mithilfe an diesen Untersuchungen habe ich Frl. R. Widmer und den Herren A. Helfenstein, H. Salomon, W. E. Bachmann, H. Wehrli, Th. Golde, B. Pieper zu danken. [A. 141.]

Über die Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems.

Von Prof. Dr. OTTO HAHN, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulé's Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 4. September 1929.)

Unter den Elementen der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems sind dem Chemiker näher vertraut nur das Uran und das Thorium. Die anderen Elemente haben bisher wohl hauptsächlich Interesse bei den Radiologen und den Physikern gefunden. Gerade weil diese Fragen dem besonderen Arbeitsgebiet der meisten Chemiker etwas ferner liegen, seien sie im folgenden kurz behandelt.

Sehen wir uns *das Periodische System* an, dann fällt sofort auf, daß *die letzte Reihe vorzeitig abbricht*; sie ist unvollständig. Nach Bohr würde das letzte Glied der Reihe, das aus Analogiegründen beim Vergleich mit den früheren Reihen ein Edelgas sein müßte, die Ordnungszahl 118 haben. Von den 32 Gliedern fehlt also der weitaus größte Teil.

Warum die Reihe beim Element 92, dem Uran abbricht, darüber können wir nur Vermutungen äußern, denen allerdings gewisse reale Erkenntnisse zugrunde liegen. Drei oder vier Gründe wurden hier im wesentlichen vorgebracht.

1. Man kann mit V. M. Goldschmidt¹⁾ an die Möglichkeit denken, daß es zwar *höhere Glieder der Reihe* gibt, *etwa die Homologen der Platinmetalle*, die Elemente 94–96, diese aber nur äußerst spärlich oder gar nicht an unserer äußeren Erdoberfläche, sondern als stark siderophile Elemente im wesentlichen nur im inneren Eisennickelkern der Erde vorkommen. Goldschmidt²⁾ unterscheidet ja siderophile, chalkophile und lithophile Elemente, je nachdem sie vorwiegend in dem Eisennickelkern des Erdzentrums oder der darüber gelagerten Sulfidschmelze oder in der an die Oberfläche angrenzenden Silicatschmelze vorkommen. Nach Goldschmidt wären erst wieder Elemente von der Ordnungszahl 119 ab lithophil, deren wirkliche Existenz aber natürlich sehr fraglich ist.

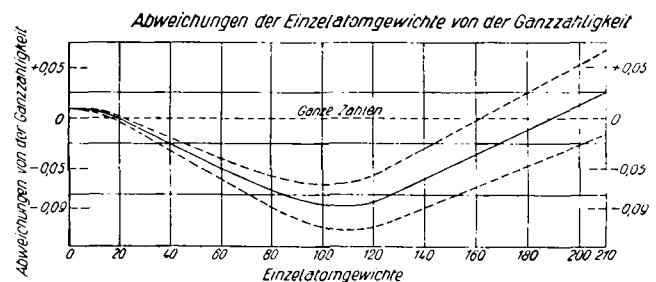
Besteht die Goldschmidtsche Annahme über die Möglichkeit der Existenz der höheren Elemente zu Recht, dann könnte man im Falle der Elemente 94–96 erwarten, sie in gewissen Platinerzen auch an der Erdoberfläche vorzufinden, vorausgesetzt, daß sie genügend stabil sind³⁾. Irgendein experimenteller Hinweis auf ihr Vorkommen wurde bisher nicht gefunden.

Daß übrigens die schweren Elemente Uran und Thor sich gerade an der äußersten Erdkruste vorfinden und sicher nicht in irgendwelchen erheblichen Tiefen vorkommen, hat seinen Grund darin, daß sie einerseits lithophile Elemente sind, außerdem aber unter den Elementen der Silikathülle sich gerade in den letzten sogenannten Restkristallisationen angereichert haben müssen, weil die Größe ihres Atomdurchmessers das

isomorphe Eintreten dieser Elemente in die gewöhnlichen Mineralien der Silicathülle verhindert hat⁴⁾.

2. Andere Gründe, die man für das Nichtvorhandensein der höheren Elemente jenseits des Urans herangezogen hat, beziehen sich auf die *Instabilität ihrer Atomanordnung*. So wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Elektronen der innersten Elektronenbahnen oder auch der stark elliptischen Tauchbahnen höherer Niveaus bei den hochatomigen Elementen in solch große Nähe des Kerns kommen, daß sie sich gegenseitig anziehen, in den Kern stürzen und so die Kernladung wieder verringern würden. Das Ergebnis wäre die Nichtexistenzfähigkeit solcher Elemente⁵⁾.

3. Schließlich kann man mit Rutherford an eine *besondere Instabilität des Atomkerns* selbst denken⁶⁾. Die Rutherfordsche Annahme stützt sich auf die neueren Versuche von Aston über die Abweichungen der Einzelatomgewichte von der Ganzzahligkeit. Es ist nämlich seit den jüngsten massenspektroskopischen Atomgewichtsbestimmungen von Aston sicher, daß auch die einzelnen Atomarten häufig etwas von der Ganzzahligkeit, bezogen auf Sauerstoff = 16,00 abweichen. Das typischste Beispiel ist ja der Wasserstoff. Als positives Wasserstoffion hat er das Atomgewicht 1,0073; nämlich 1,0078 (Masse des Wasserstoffatoms) minus 0,0005 (Masse des Elektrons). Als Proton in den Kernen der schwereren Atome besitzt er dagegen nur die Masse von nahezu 1,00. Aston hat nun auf Grund seiner neueren Bestimmungen eine Kurve konstruiert, die recht interessant ist⁷⁾. Als Ab-



szissen sind die Atomgewichte der einzelnen Atomarten, als Ordinaten die absoluten Abweichungen von der Ganzzahligkeit aufgetragen. Man sieht in der ausgezogenen Kurve, daß die leichtesten Elemente ein höheres als das normale Atomgewicht haben, zwischen 16 und 20 wird die Nulllinie durchschritten und unterhalb 20 wird das Atomgewicht niedriger. Es fällt beim Zinn auf den niedrigsten Wert. Die Atomart Zinn 120 hat nur das

¹⁾ V. M. Goldschmidt, l. c., S. 35.

²⁾ S. Rosseland, Nature 111, 357 [1923]. W. Kossel, Naturwiss. 16, 298 [1928].

³⁾ E. Rutherford, Proceed. Roy. Soc., London 123, 373 [1929].

⁷⁾ Die Kurve ist etwas abgeändert dem unter 6) zitierten Bericht von Rutherford entnommen.

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, II, 1924, S. 23.

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 853 f. [1927].

³⁾ V. M. Goldschmidt, l. c., S. 23; siehe auch R. Swinne, Ztschr. techn. Physik 7, 166 [1926].