

sich im U. V. verraten. Es ist möglich, daß dadurch die gemischte Technik von der reinen Freskotechnik unterscheidbar wird. Die Bergerschen sogenannten Rekonstruktionen campanischer Wandmalereien luminescieren ganz anders als reine Fresken, weil sie in secco hergestellt sind. Caseinmalerei ist von Fresko im U. V. sicher unterscheidbar.

Die werkstoffliche Bilderkunde ist durch die gekennzeichneten neuesten Arbeiten wesentlich vorgeschritten, aber weder beim Wand- noch beim Tafelbild ganz durchgebildet. Die jüngsten Fortschritte der Mikrochemie haben besonders die Tafelbildkunde gefördert, weil dadurch die benötigten Stoffmengen so gering wurden, daß Beschädigung der Bilder nicht mehr auftritt. Die anorganischen Farben sind jetzt mikrochemisch einwandfrei bestimmbar. Der Nachweis der organischen bedarf der Ergänzung. Schon hier leistet das U. V. Dienste. Die Mikrochemie der Bindemittel ist auf einen Stand gebracht, der das Hauptziel der Bilderkunde erreichbar erscheinen läßt, aus der Untersuchung alter gut erhaltener Bilder werkstofflich rationelle Maltechniken wieder zu erwecken. Hierzu ist weiteres Studium der Ursachen der Frühverfallserscheinungen an Bildern des 19. Jahrhunderts nötig. Soweit bis jetzt bekannt, liegen sie in denkatalytischen Einflüssen bestimmter Unternalungen bzw. Grundierungen (Mohnölbleiweiß statt Leinölbleiweiß auf die Übermalungen)<sup>22)</sup>. Der mikroskopische Nachweis von Lein- und Mohnöl im Bild ist zu erstreben.

<sup>22)</sup> A. Eibner: Über fette Öle, München 1922, II. Teil.

Zur werkstofflichen Bildexpertise reicht die Chemie nicht aus, weil hier auch optische Probleme vorliegen. Seit Aufnahme der Röntgenforschung ist die Strahlenlehre zum propädeutischen Fach für Bildforscher geworden. Dazu tritt jetzt die Ultraviolettforschung. Hier kreuzen sich also chemische und optische Anforderungen an den einzelnen Forscher derart, daß durchgreifende Erfolge erschwert sind. Prof. Memmler hat die Sachlage richtig dargestellt. Hier wird nur jenes Zusammenarbeiten zum Ziel führen, dessen Notwendigkeit im Jahre 1930 von Rom aus zum ersten Male den Weg durch die Nationen nahm. Ob es organisierbar ist, steht dahin. Diese Arbeit wird da einsetzen, wo über die Aufgabenstellung bei den zuständigen Forschern Übereinstimmung herrschen wird.

Das Wertverhältnis von Mikrochemie, Ultraviolett- und Röntgenuntersuchung für die Bilderkunde hat sich verschoben. Zur Entwicklung des pädagogischen Zieles der Sicherstellung werkstofflich rationeller Malverfahren durch Untersuchung gut erhaltener alter und schlecht erhaltener neuer Bilder ist die Identifizierung der Bindemittel vordringlich geworden; jene der Farbstoffe neben-sächlich. Hierzu dienen Mikrochemie und Ultraviolettstrahlen. Die Röntgenstrahlung liefert hierüber keine Aufschlüsse.

Im mikrochemischen Teil dieser Arbeit wurde ich von Dr. H. Hetterich, im strahlentechnischen von Dr. E. Roßmann in sehr dankenswerter Weise unterstützt.

[A. 6.]

## Zur Chemie des C-Vitamins.

Von Dr. OTTAR RYGH, Oslo.

(Eingeg. 17. Februar 1932.)

Der chemischen Identifikation des C-Vitamins der Früchte und Gemüse, dessen Fehlen in der Nahrung bekanntlich Skorbut verursacht (Holst, Frölich, Fürst), standen große Schwierigkeiten im Wege. Die außergewöhnliche Unbeständigkeit des Vitamins bildete ein großes Hindernis für die Reindarstellung, die winzigen Mengen Konzentrate, die sich immerhin gewinnen ließen, waren nicht einheitlich und haben bisher überhaupt keinen Anhaltspunkt geben können, zu welcher Körperklasse das C-Vitamin gehören möge.

Als Konzentrationsverfahren wurde zuerst Entfernung sämtlicher Ballaststoffe mit folgender Einengung verwendet (Zilva u. a.). Funk bediente sich der Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel für das Vitamin, jedoch ohne Erfolg. Besser bewährte sich als Fällungsmittel basisches Bleiacetat (Bezzsonoff, Zilva, King). Die Konzentrate gaben aber, wie gesagt, keine Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung des Vitamins, mit Ausnahme davon, daß Bezzsonoff (1) das Vorhandensein von Phenolgruppen im Vitaminmolekül vermutete. Zilva hat differentialdialytische Versuche am C-Vitamin durchgeführt, aus denen sich ergibt, daß das Molekül jedenfalls größer ist als das einer Hexose. Es wurden auch von einer Reihe Autoren reduzierende Eigenschaften an den C-Vitaminkonzentraten beobachtet (Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, Permanganat), was u. a. Zilva veranlaßt hat, die Hypothese aufzustellen, das C-Vitamin werde von einem reduzierenden Stoff begleitet, der ihn gegen Oxydation schützt.

Die große Unbeständigkeit des C-Vitamins schreibt man seiner leichten Oxydierbarkeit zu. Diese macht sich vor allem geltend, wenn sich das Vitamin in alkalischer oder gar neutraler Lösung befindet. Bedeutend stabiler

verhält sich das Vitamin dagegen in saurer Lösung. Danach könnte das C-Vitamin ein Polyphenol sein. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß das C-Vitamin eine Base ist. Basen und vor allem Pflanzenbasen, verhalten sich oft in saurer Lösung stabiler (z. B. Morphin). Der Gedanke an die eventuellen Baseneigenschaften ergibt sich, da man weiß, daß die Obst- und Gemüsesäfte sauer reagieren, und ihr Vitamin C also als Salz vorliegen würde. Es könnte dies die Erklärung dafür geben, daß Holst und Frölich das C-Vitamin nicht mit Petroläther, Hart, Steenbock, Lepkovsky, Veder und Lawson (2, 3) das Vitamin nicht mit Äther oder derartigen Lösungsmitteln ausschütteln konnten. Verfasser hat versucht, von Apfelsinensaft ausgehend, durch Binden der anwesenden Fruchtsäuren mit Alkali das Vitamin einer Ausziehung mit Äther zugänglich zu machen, und zwar mit Erfolg. Der Apfelsinensaft wurde zerst in saurem Zustande erschöpfend mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Der Äther enthielt nachher Terpene, Phytosterine (Hydrokarotin), Hesperidin und einen gelben, vielleicht mit Carotin verwandten, aber nicht identischen Farbstoff. Außerdem wurde im Rattenversuch Vitamin A in diesem Extrakte nachgewiesen, das also mit dem Äther aus dem Saft entfernt wird. (Bekanntlich enthält Apfelsinensaft auch A- und B-Vitamine). Nach der jetzt erfolgenden genauen (Lackmus-) Neutralisation wurde aufs neue mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliger, mit nadelförmigen Kristallen durchsetzter Rückstand, allerdings in sehr kleiner Ausbeute. Das Produkt erwies sich als antiskorbutisch wirksam. Die Wirksamkeit war an das gelbe Öl geknüpft, während die Kristalle keine antiskorbutische Eigenschaften besaßen. Die Kristalle erwiesen sich als mit dem ver-

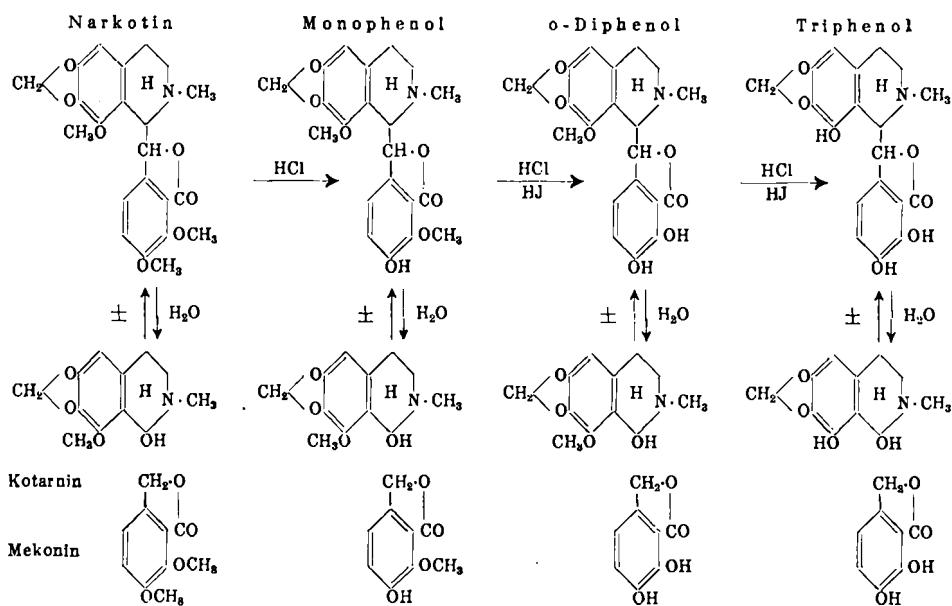
hälftnismäßig ungiftigen Alkaloid Narkotin identisch. Beim Reifen der Früchte verschwand, wie wir fanden, allmählich das Narkotin. Selbst das schon aus Apfelsinen isolierte Narkotin wurde beim Aufbewahren während der ersten Tage unreiner, in beiden Fällen schien sich das Narkotin zu verändern, indem es in gelbes Öl überging, das antiskorbutische Eigenschaften besaß. Wir versuchten dann, diese Veränderungen bzw. das Aktivieren des Narkotins auf verschiedenen Wegen herbeizuführen, indem wir zuerst das Narkotin mit ultraviolettem Lichte bestrahlten. Der Erfolg hierbei war nur ein kleiner, indem das Narkotin sich bei der Bestrahlung nur um höchstens 1% veränderte, wobei es aber immerhin schwach antiskorbutisch wurde.

Wir zogen jetzt die von Bezsonoff erwähnte Möglichkeit, daß das C-Vitamin ein Polyphenol sein könnte, in Betracht. Bekanntlich finden sich im Narkotinmolekül drei Methoxylgruppen. Wenn man versuchen will, durch chemische Veränderungen im Molekül das Narkotin zu aktivieren, so liegt es sehr nahe, zuerst zu versuchen, diesen Methoxylgruppen ihr Methyl zu rauben, um dadurch zu freien Phenolen zu kommen. Wir fanden auch tatsächlich, daß das beim Entmethylieren des Mekoninkomponenten entstehende o-Diphenol-Methylnornarkotin antiskorbutische Wirkung besitzt.

Die erste Entmethylierung des Narkotins führten Matthiessen, Foster und Wright (4) in den Jahren 1860—70 mit konzentrierter Salzsäure, Jodwasserstoffsäure (später auch Schwefelsäure) bei 100° aus. Der Gang der Entmethylierung wurde durch Aufsammeln des abgespaltenen Halogenmethyls verfolgt. Die Autoren beobachteten, daß nach zweistündigem Behandeln mit Salzsäure ein Methyl abgespalten war, nach acht Tagen zwei Methylgruppen; durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure wurden alle drei Methoxyle gespalten. Die Rückstände wurden als die entsprechenden Phenole angesehen. Weiter wurde gefunden, daß diese drei gebildeten Phenole — analog dem Narkotin, das sich bekanntlich bei 140° mit Wasser in Kotarnin und Opiansäure spaltet — bei 100° eine ähnliche Spaltung erleiden. Durch Isolieren und Identifizieren der Spaltungsprodukte wollen die Verfasser nachgewiesen haben, daß die zwei orthoständigen Methoxyle zuerst entmethyliert werden.

Aus den sehr knappen Beschreibungen der Versuchsergebnisse der englischen Autoren ist nicht zu entnehmen, wie sie gearbeitet haben. Auch werden keine Konstanten der entstandenen Verbindungen angegeben.

Wir haben gefunden, daß die Angaben der Engländer nicht ganz wörtlich zu nehmen sind. Die Abspaltung der Methoxylgruppen erfolgt nicht in der beschriebenen Reihenfolge, vielmehr bekommt man meistens ein Gemisch von den verschiedenen möglichen Phenolen. Und wenn man bei 100° arbeitet, muß ja von vornherein angenommen werden, daß die Spaltung in die entsprechenden Komponenten auch gleichzeitig mit der Entmethylierung vor sich geht. Tatsächlich ist dies auch der Fall. Je nach den Versuchsbedingungen — Konzentration der Säure und der Lösung, Temperatur, Versuchsdauer, eventueller Druck, Sauerstoffgegenwart — erhält man wechselnde



Gemische der verschiedenen Phenole mit den entsprechenden Spaltstücken. Und da diese Verbindungen — vor allem das Kotarnin — gegen Wärme empfindlich sind, so ist es nicht erstaunlich, daß die entstandenen Produkte nicht gut aussehen und nur schlecht kristallisieren.

Bei unseren ersten biologischen Versuchen haben wir eine Reihe solcher Produkte untersucht. Sämtliche Spaltstücke des Narkotins und seiner Entmethylierungsprodukte haben sich als antiskorbutisch unwirksam erwiesen, ebenso das durch zweistündiges Entmethylieren erhaltene Monophenol, Dimethylnornarkotin, und das Triphenolnornarkotin. Dagegen erwies sich das rohe Methylnornarkotin in Tagesdosen von 20 bis 30 γ wirksam gegen Meerschweinchenskorbut. Wir hatten damals kein reines Methylnornarkotin in den Händen, sondern Produkte, denen die beschriebenen unwirksamen Stoffe beigemischt waren. Durch geeignete Darstellungsverfahren gelingt es, zu ziemlich reinen Methylnornarkotinprodukten zu kommen, auch kann man aus den erwähnten Gemischen durch Ausnutzung der Löslichkeitsverhältnisse ganz gute Produkte gewinnen. Am besten hat sich bei unseren Versuchen ein rein synthetisches Verfahren zur Darstellung des Methylnornarkotins bewährt. Bekanntlich haben Perkin, Robinson und Hope Narkotin und narkotinähnliche Körper durch Kondensieren der Komponenten erhalten. Wir sind etwas ähnlich verfahren, und zwar kamen wir durch Kondensieren der Cotarninbase mit Normekonin zum Methylnornarkotin. Wir beabsichtigen demnächst, wo die biologischen Untersuchungen dieses reinen Körpers abgeschlossen sind, seine Darstellungsweise und seine Eigenschaften näher zu beschreiben.

Wir haben auch versucht, das Narkotin durch enzymatische Mittel zu aktivieren. Von der Tatsache ausgehend, daß bei der Keimung von Samen C-Vitamin entsteht (Fürst), versuchten wir, das Narkotin dem Einfluß keimender und zermahlener Samen auszusetzen, und zwar mit Erfolg. 1 kg keimende Gerste vermochte während 10 Tage 10 g Narkotin in einen antiskorbutischen Stoff überzuführen. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, einen wässrigen Auszug der Gerste zu gewinnen, der dieselbe Wirkung auf das Narkotin hat wie die zerkleinerte, in wenig Wasser suspendierte gekeimte Gerste selbst. Worauf die Wirkung der keimenden Gerste beruht, wissen wir nicht. Jedenfalls wird auch in diesem Falle aus dem Narkotin Methyl abgespalten und zwar als Methylalkohol.

Es ist für diese Versuche mit Narkotin von großem Vorteil, daß sich das Narkotin anderswo in der Natur in größeren Mengen vorfindet, nämlich in einer Menge von durchschnittlich 6% im Opium. Man bekommt das Narkotin als Nebenprodukt bei der Morphindarstellung. Es dient als Rohmaterial bei der Cotarninfabrikation, findet sonst keine bedeutendere Verwendung. Es ist nur wenig giftig. Im Anschluß an unsere Versuche hat Laland das Narkotin auch in Kohl, Kartoffeln und Tomaten nachgewiesen.

Es wird Gegenstand weiterer Versuche sein, die chemische Wirkungsweise unserer antiskorbutischen Stoffe im Organismus ausfindig zu machen. Wie Blix nachgewiesen hat, wirken einige Polypheole desaminiert auf einfache Aminosäuren. Wir haben versucht, ob dies beim Methylnornarkotin der Fall ist, und haben gefunden, daß es in ganz schwach alkalischer Lösung aus Glykokoll Ammoniak abspaltet, nicht aber aus Tyrosin oder Tryptophan. Es kann also unter gewissen Umständen als Oxydationskatalysator auftreten. Es war hierfür

in dem erwähnten Falle, wie gesagt, eine ganz schwache alkalische Reaktion nötig. Bei dieser Reaktion wird das Methylnornarkotin, das gewöhnlich als salzaures Salz aufbewahrt wird, in Freiheit gesetzt, löst sich hierbei in der überschüssigen anwesenden Lauge. In dieser Lösung nimmt es aus der Luft — wie Polypheole es zu tun pflegen — Sauerstoff auf und geht in ein Chinon über, wobei die Lösung eine dunkelbraune Farbe annimmt.

Ob die Wirkung des Methylnornarkotins im Organismus auf seinem Verhalten gegen Sauerstoff und gegen Aminosäuren oder andere Stoffe, die oxydiert werden können, beruht, ist noch ganz unaufgeklärt. [A. 14.]

#### Literatur:

1. Compt. rend. Acad. Sciences 180, 979 [1925].
2. Journ. biol. Chemistry 52, 241 [1922].
3. Ebenda 73, 215 [1927].
4. LIEBIGS Ann. Suppl. 7, 63 [1870]; Proceed. Royal. Soc. 11, 55; ebenda 12, 501; ebenda 16, 39; ebenda 17, 34 [1860—1870].
5. Hope u. Robinson, Journ. chem. Soc. 99, 1153 [1912].

### Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Ozon in ozonisierter Luft.

Von E. H. Riesenfeld, Berlin.

Unter diesem Titel veröffentlichten Krais und Markert im letzten Heft dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> einen Aufsatz, der sich mit der Bestimmung des Ozons durch Einwirkung auf Kaliumjodidlösung beschäftigt. Die Verfasser glauben, daß dieselbe in neutraler Lösung erfolgt, wenn man zu ozonhaltiger Luft neutrale Kaliumjodidlösung zufüßen läßt. Sie bedenken nicht, daß die Lösung durch die Einwirkung von Ozon sofort alkalisch wird, und daß bei alkalischer Reaktion<sup>2)</sup>, ähnlich wie bei stark saurer, aber aus anderen Gründen, ein Mehrverbrauch an Kaliumjodid eintritt. Die von den Verfassern gefundenen Ozonwerte fallen aus diesem Grunde zu hoch aus. Andererseits aber bilden sich bei der Ozonisierung von Luft stets geringe Mengen NO und dieses wird in alkalischer Lösung durch Jod schnell zu  $\text{NO}_3^-$  oxydiert. Infolgedessen fällt der gefundene Ozongehalt zu klein aus. Möglicherweise können sich in einigen Fällen diese beiden Fehler gerade ausgleichen, so daß man ungefähr den richtigen Wert erhält. Im allgemeinen wird dies aber nicht eintreten. Daher ist diese Bestimmungsmethode auch für technische Zwecke zu verwerfen.

Beide Fehler werden in einfacher Weise vermieden, wenn man zur Kaliumjodidlösung einen Überschuß von fester Borsäure hinzufügt<sup>3)</sup> und dadurch die H-Konzentration konstant

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 45, 226 [1932].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Karl A. Hofmann, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1924, S. 85.

<sup>3)</sup> Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie, Leipzig 1927, 4. Bd., 1. Abtlg., 1. Hälfte, S. 100.

hält. Bei der so geschaffenen H-Konzentration tritt weder eine Wasserstoffsuperoxyd- noch eine Jodatbildung ein. Auch findet keine Oxydation des NO zu  $\text{NO}_3^-$  statt, da in saurer Lösung Jod auf Stickoxyd bekanntlich nicht einwirkt<sup>4)</sup>. Hierbei ist freilich vorausgesetzt, daß die Titration sofort, nachdem die Gase den Ozonisator verlassen haben, erfolgt, damit sich noch kein Stickstoffdioxyd gebildet hat. Bei der Langsamkeit, mit welcher NO in äußerster Verdünnung, wie es in solchen Fällen vorliegt, zu  $\text{NO}_2$  oxydiert wird, und der großen Strömungsgeschwindigkeit, mit der die Verfasser arbeiten, ist dann ein Fehler durch  $\text{NO}_2$ -Bildung nicht zu erwarten. Die in dieser Weise ausgeführte jodometrische Ozonbestimmung in Luft kann daher als richtig angesehen werden.

#### Entgegnung.

Zu den Bemerkungen von E. H. Riesenfeld möchten wir hervorheben, daß es uns nur daran lag, eine möglichst einfache, technisch genügend genaue Methode der Ozonbestimmung vorzuschlagen, und daß wir dies erst getan haben, nachdem wir uns von dem ganz gleichmäßigen Ausfall der Bestimmungen überzeugt hatten. Bei dem sehr großen Überschuß von Reagens, den wir anwenden, kommen die minimalen Spuren von Alkali, die etwa entstehen können, nicht in Betracht. In ähnlichen Sinne wie wir haben ja auch schon Treadwell und Anneler (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 1905, 86) gearbeitet; die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise ist aber einfacher und sicherer. Herr Riesenfeld müßte also schon einen zahlenmäßigen Nachweis für die Notwendigkeit des Borsäurezusatzes erbringen.

P. Krais und H. Markert.

<sup>4)</sup> Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Berlin 1931, System Nr. 8, S. 182.

### VERSAMMLUNGSBERICHTE

#### Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 26. Februar 1932.

Prof. M. Pirani: „Neue Forschungen über Lichterzeugung“ (Experimentalvortrag).

Während man sich früher fast ausschließlich darauf beschränkte, die der Sonnenstrahlung qualitativ noch am besten entsprechende Temperaturstrahlung von festen Körpern, vor allem von Metallen, auszunutzen, geht die neuere Forschung einen anderen Weg, aus der Erkenntnis heraus, daß der Ökonomie der Temperaturstrahlung durch die thermischen Eigenschaften der Substanzen natürliche Grenzen gesetzt sind. Sie untersucht zunächst die Bedingungen, unter denen eine möglichst hohe Ökonomie der Umsetzung, z. B. von elektrischer Energie in Licht, möglich ist, ferner aber die Möglichkeiten eines „synthetischen“ Aufbaues einer tageslichtähnlichen Strahlung durch Kombination oder Modifikation der Strahlung einzelner Atome.

Das erste Produkt dieser Entwicklungsarbeiten war eine Natriumlampe mit sehr hohem Wirkungsgrad<sup>1)</sup>, die inzwischen eine technische Anwendung dort gefunden hat, wo es lediglich darauf ankommt, eine möglichst vollständige Umsetzung gegebener elektrischer Energie in Licht zu erzielen: beim Fernsehen. Diese Fernseh-Natrium-„Flächenleuchte“, deren hohe Intensität einen großen Fortschritt für die Fernsehtechnik bedeutet, arbeitet mit einer Ökonomie von etwa 150 Lm/W und läßt sich mit Frequenzen bis zu  $10^5$  trägefrei modulieren<sup>2)</sup>.

Eine Lampe dieser Art wurde vom Vortr. vorgeführt. Ein weiterer Versuch zeigte eine Hg-Hochdruckröhre. Bei Quecksilber tritt — ebenso wie bei allen Metalldämpfen — eine wesentliche Verbesserung der Ökonomie auf, parallel mit einer Erscheinung, die man als Einschnürung des Bogens bezeichnet.

<sup>1)</sup> M. Pirani, Elektrotechn. Ztschr. 51, 889/95 [1930]; Ztsch. techn. Physik 12, 142/48 [1931]; Ztschr. angew. Chem. 44, 395/404 [1931]. H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, Techn.-Wiss. Abhandlungen Osram II, 24/32 [1931].

<sup>2)</sup> H. West, Fernsehen 3, 7 [1932].