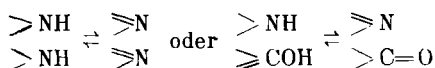
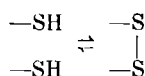


(Chinoxalinfarbstoffe, z. B. das Kondensationsprodukt aus Alloxan und o-Phenylendiamin, spalten erheblich schwerer Harnstoff ab unter weitgehender Zerstörung des übrigen Moleküls, ihr Absorptionsspektrum ähnelt aber in bemerkenswerter Weise dem Typ des Vitamin-B₂-Spektrums.

Ähnlich wie Methylenblau wird Vitamin B₂ durch verschiedene Brennstoffe in Gegenwart geeigneter Fermentsysteme reduziert. Als Brennstoffe sind z. B. Bernsteinsäure und besonders Hexosemonophosphorsäure, das Substrat in der Warburgschen Versuchsanordnung, geeignet. In manchen Fällen, in denen Methylenblau reduziert wird, bleibt Vitamin B₂ aber unverändert, was durch sein negatives Potential erklärt wird. Das Normalpotential des Vitamins B₂ konnte bisher nicht direkt gemessen werden, aus seinem Verhalten gegen Reduktionsmittel ist aber zu schließen, daß das Potential um $-0,2$ V liegt, also in der Nähe des Potentials des Pyocyanins ($-0,25$ V). — Im Vitamin B₂ begegnet uns ein neuer physiologischer Zellbestandteil, der reversibel oxydiert- und reduzierbar ist. Auffallend ist, daß auch das Vitamin C (Ascorbinsäure) reversibel oxydiert und reduziert werden kann. Das Potential von Verbindungen mit der Ascorbinsäure-Konfiguration $-\text{COH}=\text{COH}- \rightleftharpoons -\text{CO}-\text{CO}-$ (dieses Gleichgewicht stellt sich de facto nicht ein) liegt nach Berechnung aus thermischen Daten bei $+0,2$ V. Am Vitamin B₂ und Pyocyanin erkennen wir, daß das Potential für Gleichgewichte:

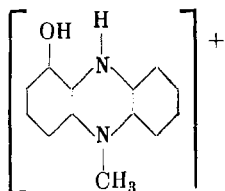


wesentlich niedriger, bei etwa $-0,2$ V liegt. Das Potential der Sulfhydrylverbindungen für das ebenfalls nicht zu realisierende Gleichgewicht



liegt nach Rechnung zwischen den genannten Potentialen.

Wie das Pyocyanin zeigen auch Vitamin B₂ und sein Photoderivat, das Lumilactoflavin, bei der Reduktion in stark saurer Lösung eine anders gefärbte Zwischenstufe (Pyocyanin: grün, Vitamin B₂ und Verwandte: rot). Diese Reaktionen werden demonstriert. Bei diesen Versuchen wurde das von Michaelis auf Grund der mathematischen Auswertung der potentiometrischen Titration geforderte Radikal⁵⁾ in Form seines Per-



chlorates präparativ dargestellt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität beweisen die wegen der unpaaren Elektronenanzahl erwarteten paramagnetischen Eigenschaften des Radikals. Alloxazin zeigt bei der Reduktion in saurer Lösung ebenfalls das Auftreten einer prächtig roten Zwischenstufe (Demonstration).

Die Eigenschaft der reversiblen Oxydation und Reduktion gibt uns keinen Anhalt für Erklärungsmöglichkeiten der Vitaminwirkung des gelben Farbstoffes. Da das Photoderivat die Eigenschaft der reversiblen Oxydation und Reduktion in gleicher Weise wie das Vitamin B₂ zeigt, im Tierversuch aber unwirksam ist, muß dem kohlehydratartigen Rest eine besondere Bedeutung zukommen. Über die Art der Bindung dieses Restes im Vitamin-B₂-Molekül können wir uns bisher keine begründete Vorstellung machen.

In der *Aussprache* kommt Freudenberg auf die zuletzt angeschnittene Frage zurück. Weder für die Annahme

einer Ammonium-Alkyl-Bindungssprengung durch die Belichtung, noch für Umlagerung in eine Esterbindung, die dann mit Alkali gespalten wird, sind Hinweise gegeben. — Moro stellt durch Fragen fest, daß charakteristische Vitamin-B₂-Mangelsymptome — der Gewichtssturz ist bisher das einzige Symptom — nicht bekannt sind. Aus den chemischen Eigenschaften des Vitamin B₂ können Schlüsse auf die spezifischen physiologischen Funktionen dieses Stoffes im Gesamtorganismus nicht gezogen werden. — Das Vorkommen in Anaerobiern (Milchsäurebakterien), worauf Meyerhof hinweist, führt zu der Vermutung, daß dieser Stoff außer der bei Sauerstoffzufuhr einsetzenden, in diesem Falle „unphysiologischen“ Oxydationskatalyse noch andere Funktionen ausübt. — Obwohl Leberextrakte mit antiperniciöser Wirkung häufig Vitamin B₂ enthalten, ist sicher nicht anzunehmen, daß das Vitamin mit dem Perniciosaftstoff identisch ist. Moro teilt mit, daß Ziegenmilch in der Farbe nicht von Kuhmilch zu unterscheiden ist, daß also die spezifische Ziegenmilchanämie nicht auf einem Vitamin-B₂-Mangel beruhen dürfte. Auch Wagner-Jauregg, der mit Ziegenmilch nach Rominger deutliche Anämien erhielt, fand, daß diese Milch Vitamin B₂ enthält, da wenige Kubikzentimeter zur vitamin-B₂-freien Grundkost zugesetzt den Gewichtssturz verhindern.

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 19. Januar 1934.

Prof. Dr. Noack, Berlin: „Das Chlorophyll und seine Leistung“¹⁾.

Die wichtigste Funktion des Chlorophylls besteht in der nach O. Warburg mit hohem Nutzeffekt verbundenen Umformung der eingestrahnten Lichtenergie in chemische Arbeit zum Zweck der Photosynthese, die jedoch in ihrem Gesamtverlauf noch in anderer Weise vom Chlorophyll abhängig ist. Die übrigen, konstant auftretenden Bestandteile des Chloroplasten, lebendes Eiweiß, Lipide, reichliche Eisenmengen (Moore) und Carotinoide, können z. Z. nur teilweise zur Erklärung des Gesamtvorganges herangezogen werden.

Vergeblich war bisher, im Gegensatz zur Atmung, die Suche nach Zwischenprodukten. Der angebliche Nachweis von Formaldehyd (z. B. Klein) ließ sich nicht bestätigen und wäre auch nicht wesentlich, da mit Erreichung der gemäß der Bayerschen Aldolkondensation in der Tat zu fordernden Formaldehydstufe der maßgebende Energiehub schon vollzogen ist.

Nach O. Warburg ist die Photosynthese eine Oberflächenreaktion, da sie durch grenzflächenaktive Stoffe, wie Phenylurethan, weitgehend gehemmt wird. In Übereinstimmung damit fand Vortr., daß das auch im lebenden Chloroplasten rot fluoreszierende Chlorophyll in monomolekularer Schicht an Eiweiß adsorbiert sein muß, da kurze Erhitzung auf die zur Eiweißdenaturierung nötige Temperatur (70°) die Fluoreszenz vernichtet und mit molekulardispersen Chlorophylllösungen lebhaft rot fluoreszierende Adsorbate an Tonerde-Gel herstellbar sind. Kolloide Chlorophylllösungen fluorescieren nicht (Willstätter und Stoll).

Den Gesamtvorgang der Photosynthese teilte O. Warburg in zwei Reaktionen auf. Bei schwachem Licht ist die Kohlen säurezerlegung im Gegensatz zum Verhalten bei starkem Licht temperaturunabhängig. Somit ist eine photochemische und eine temperaturabhängige Dunkelreaktion (Blackman-Reaktion) anzunehmen, von denen jeweils eine nach Maßgabe der Lichtstärke den Gesamtverlauf bestimmt. Die Blackman-Reaktion erwies sich als cyanempfindlich, was O. Warburg auf komplexe Abbindung katalytisch wirksamen Eisens durch die Blausäure zurückführt. In dieser Hinsicht gleicht die Blackman-Reaktion der in derselben Versuchspflanze untersuchten Wirkung der Katalase, mit der sie auch in der linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur übereinstimmt. Somit kann die Blackman-Reaktion in Übereinstimmung mit der Willstätterschen Annahme eines peroxydischen Zwischenprodukts als katalytische Reaktion aufgefaßt werden, die die Sauerstoffabgabe bei der photosynthetischen Zuckerbildung erklärt.

Ein anderer Ausgangspunkt ist in der Fluoreszenz des Chlorophylls gegeben, nachdem Straub und Vortr. die starke Giftigkeit fluoreszierender Farbstoffe als photooxydative Wirkung erkannten und Vortr. auch im Chloroplasten bei einer

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 45, 679 [1932].

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 44, 93 [1931].

irgendwie gearteten Fernhaltung der Kohlensäure eine der Photosynthese größenordnungsmäßig gleich starke Photooxydation nachweisen konnte. Dadurch war nebenbei eine Erklärung der besonders hohen Empfindlichkeit grüner Pflanzenteile gegen Rauchgase gegeben, indem infolge der Abbildung des Chloroplasteneisens durch Schwefeldioxyd der natürliche Akzeptor der photochemischen Energie, die Kohlensäure, vom Chlorophyll abgelenkt wird, das nunmehr auf photooxydativem Wege das Plasma und sich selbst vernichtet²⁾.

Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Leistung photochemischer Arbeit liegt einfach darin, daß fluoreszierende Farbstoffe energetisch gut isoliert sind und die eingestrahlte Lichtenergie zu einem großen Teil entweder als Fluoreszenzlicht oder als chemische Arbeit wieder abgeben. So fand auch *Kautsky* die Fluoreszenzhelligkeit normal arbeitender Blätter weit geringer als solcher, die durch tiefe Temperatur oder Blausäurevergiftung an der Kohlensäureverarbeitung gehindert waren, und nimmt auf Grund bestimmter Beobachtungen über die Fluoreszenzhelligkeit beim Beginn der Belichtung die sauerstoffaktivierende Wirkung des Chlorophylls auch für die Photosynthese in Anspruch, nachdem er an Chloroplastenmasse, wie sie Votr. isoliert hat, Fluoreszenzauslöschung bei plötzlicher Sauerstoffzufuhr feststellte.

Auf die Konstitution des Chlorophylls, die Votr. gemäß den Arbeiten von *Willstätter* und *Stoll*, *H. Fischer* und wiederum *Stoll* schildert, nahmen zunächst die Erstgenannten Bedacht, indem sie das Magnesium des Chlorophylls als den Ort der Kohlensäureanlagerung betrachten. Ferner zieht neuerdings *Stoll* die Labilität von H-Atomen im Chlorophyll (Allomerisation u. a.) und dessen Avidität zu Wasser hinzu und formuliert die Photosynthese unter Berücksichtigung der Befunde *Kautskys* wie folgt: Bindung der Kohlensäure an das Magnesium, peroxydische Umwandlung der Kohlensäure (I. Photoreaktion), stufenweise Reduktion der Kohlensäure durch Dehydrierung des Chlorophylls, Rückhydrierung des Chlorophylls durch Wasserspaltung [II. Photoreaktion: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)$], *Blackman*-Reaktion. In Ergänzung hierzu berücksichtigt *Willstätter* die von ihm mit *Stoll* früher gefundene Notwendigkeit von Sauerstoff für den Beginn der Photosynthese und gibt auf Grund von Ansichten *Habers* über intermediäre Radikalbildung z. B. für das erste Stadium des Vorgangs etwa folgende Formulierung:

$\text{Chl}-\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Licht}} \text{Chl} < \overset{\text{H}}{\text{H}} + \text{O}_2\text{H}$. Die Ansichten von *Stoll* und *Willstätter* haben den Vorzug, mit dem Charakter der Photosynthese als Reduktionsvorgang unmittelbar im Einklang zu stehen.

Votr. geht noch auf die von ihm mit *Kiefling* untersuchte Vorstufe der Chlorophyllbildung, das im Dunkeln entstehende Prochlorophyll, ein, das als ein dem Phylloerythrin der Rindergalle nahestehendes, magnesiumhaltiges Porphyrin erkannt wurde, und berichtet über Untersuchungen von *Schneider* in seinem Institut, die das sogen. Bakteriochlorin der photosynthetisch tätigen, schwefelfreien Purpurbakterien betreffen. Dieses steht trotz großer Besonderheiten seines sehr labilen Ausgangszustands dem Chlorophyll nahe; seine Hauptkomponente stimmt in der Elementarzusammensetzung einschließlich des Magnesiumgehalts mit Chlorophyll b überein und läßt sich in analytisch erfaßte Porphyrine überführen. Damit ist zum erstenmal im Pflanzenreich ein mit dem Chlorophyll nicht in allem identischer, jedoch mit diesem funktionell in der Hauptsache gleichwertiger Farbstoff festgestellt.

²⁾ Vgl. ebenda 39, 302 [1926]; 42, 123 [1929].

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Märkische Bezirksgruppe. Berlin, 24. Januar 1934.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Rieke, Berlin.

Wie in den letzten Jahren veranstaltet die Deutsche Keramische Gesellschaft auch in diesem Winter eine Reihe von Sprechabenden, die Gelegenheit zu ungezwungener Aussprache über die verschiedensten Fachfragen geben sollen.

Direktor *Villach*, Berlin: „Über elektrische Tunnelöfen“¹⁾.

Alle elektrischen Tunnelöfen sind Widerstandsöfen; Votr. gibt eine Übersicht über die verwendeten Widerstandsmate-

rialien und ihre Eigenschaften: Cr-Ni-Legierungen (*Megapyr*, *Cantal*), Kohle (*Morganit*), Siliciumcarbid (*Silit*, *Globar*). Dann werden die verschiedenen Ofentypen und ihr Verhalten im technischen Betrieb an Hand von Lichtbildern besprochen; von besonderem Interesse ist die Frage der Wirtschaftlichkeit. Die Länder, die keine festen Brennstoffe besitzen (*Schweiz* und *Italien*), zeigen für die elektrisch beheizten Öfen großes Interesse. Die Wirtschaftlichkeit ist dort bei einem Strompreis von 4 Pf. je kWh gegeben. In Deutschland, wo reichlich Kohle vorhanden ist, liegen die Grenzen der Wirtschaftlichkeit bei einem Strompreis von 2 Pf. je kWh.

Zu den in der *Aussprache* gestellten Fragen erklärt Votr., daß bei richtiger Temperaturführung der Brennausschuß in diesen Öfen fast Null ist. In Deutschland sind elektrisch beheizte Tunnelöfen noch nicht in Verwendung, die Erfahrungen stützen sich überwiegend auf Ergebnisse im Ausland. Der Grund für die Nichtausführung der elektrischen Tunnelöfen in Deutschland liegt vielleicht nicht so sehr am Strompreis als darin, daß die deutsche Industrie nicht über die Mittel verfügte, um Neuerungen einzuführen. —

Prof. W. Steger, Berlin: „Die Raumvergrößerung gebrannter keramischer Massen durch Wasseraufnahme“.

Die Beobachtung, daß gebrannte keramische Massen durch Wasseraufnahme eine Volumvergrößerung erleiden, ist noch nicht sehr alt. Bekannt ist die Erscheinung, daß glasierte poröse Waren in feuchter Luft oder bei Berührung mit Wasser leicht haarrissig werden, und zwar treten aus scheinbar ganz unmotivierten Gründen die Haarrisse auf. Aufklärung brachten die vor etwa 6 Jahren im Bureau of Standards durchgeführten Untersuchungen über die Wärmeausdehnung glasierter Waren sowie des getrennten Scherbens und der getrennten Glasur. Aus den Messungen wurde der Schluß gezogen, daß der Scherben während der Lagerung im Freien eine Umwandlung durchgemacht hat, und zwar wurde an Modellversuchen festgestellt, daß man es mit einer neuen Form der Wasserbindung zu tun hat. Nach dem neuesten Stand der Untersuchungen kennt man den Gang der Entwässerung gelagerter Scherben, und es hat sich daraus ein Verfahren entwickelt, um die Fähigkeit der Wasserabgabe aus dem Glühverlust im Autoklaven zu ermitteln. Heute wird, um festzustellen, ob ein Scherben haarrissfrei bleiben wird, im Autoklaven bei 10 bis 15 at Wasserdampfspannung erhitzt. Eine dreistündige Behandlung im Autoklaven bei 10,5 at Dampfspannung ist einer einjährigen Lagerung an feuchter Luft gleichwertig. Die amerikanischen Untersuchungen haben festgestellt, daß auch Glasuren und Engoben im Autoklaven eine Ausdehnung erfahren, nicht dagegen chemisch sehr widerstandsfähige Glasuren und Bindungen von Schleifscheiben. In systematischen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die porösen keramischen Massen, die Feldspat enthalten, besonders empfindlich sind. Je weniger Feldspat eine Masse enthält, desto weniger dehnt sie sich. Die Brenntemperatur hat innerhalb des porösen Bereichs der Ware einen günstigen Einfluß, indem sie die Dehnung durch Wasserbindung herabsetzt. In Amerika bestimmte man die Empfindlichkeit keramischer Massen gegenüber Wasser durch den Glühverlust der Ware und stellte fest, daß auch hier Feldspat am meisten Wasser binden kann, und zwar besonders reiner Feldspat in glasiger, geschmolzener Form. Der Votr. verweist dann auf die von Prof. *Keppeler* und seinen Mitarbeitern durchgeführten Versuche im Autoklaven bei 15 at Dampfspannung, die den starken Einfluß von Feldspat auf Kaolinmassen zeigen. — Auch noch in anderen Fällen spielt die Wasserbindung eine Rolle. So zermürben Schamottesteine und verlieren an Festigkeit, wenn sie im Freien lagern. Das merkwürdige Verhalten gebrannter keramischer Massen bei der Frostprobe läßt vermuten, daß es sich hier nicht nur um die Wirkung des gefrorenen Wassers handelt, sondern daß das Gefüge des Scherbens gelockert wird und dann das Wasser den Körper zerstört. Die Wasserdehnung kann auch bei Erzeugnissen, die fest in Armierungen eingebaut sind, eine Rolle spielen. In der Steingutindustrie ist man bemüht, Mittel zu suchen, um die Feuchtigkeitsdehnung zu verhindern. Eines der Mittel ist höherer Brand, auch ein geringer Zusatz von Erdalkalien, besonders Magnesia, wirkt günstig auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasserbindung. Etwas mysteriös ist noch die beobachtete Dehnung von glasigen Substanzen. In amerikanischen Untersuchungen wird ange-

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 46, 812 [1933].