

und vielen anderen bekannt geworden. Nach *Windaus* unterscheiden sich die Molekülverbindungen spiegelbild-isomerer Alkohole mit *Digitonin* in ihrer Löslichkeit oder nur die eine Form bildet eine Additionsverbindung, so daß dadurch eine Trennung solcher Alkohole möglich ist, die auch oft, besonders in der Sterinchemie, durchgeführt worden ist.

Die **Giftigkeit** der Saponine ist bei oraler Darreichung lange Zeit überschätzt worden, es kann wohl heute als sicher gelten, daß solche Mengen, wie sie in den Nahrungsmitteln vorkommen, ohne Schaden vertragen werden. Enthalten doch eine ganze Reihe von Nahrungspflanzen Saponine, wie Spinat, die Rübenarten, Sojabohnen u. a. Die geringe Giftigkeit bei oraler Verabreichung dürfte vor allem auf die Nichtresorbierbarkeit durch den Magen-Darm-Kanal zurückzuführen sein. Interessant ist, daß durch einen Saponinzusatz die Resorbierbarkeit von Nahrungs- und Genußmitteln wie auch Drogen im Verdauungstrakt erhöht zu werden scheint, jedenfalls will man beobachtet haben, daß Fütterungsversuche an Tieren bei Saponinzulagen zu besserem Gewichtsansatz führten als ohne Saponine. Ferner sollen z. B. die pflanzlichen Herzgifte bei oraler Verabreichung in Gegenwart von Saponinen stärker wirken als ohne solche. Im übrigen scheint die Giftigkeit der einzelnen Saponine auch recht unterschiedlich zu sein, sie unterscheiden sich sowohl in ihrer hämo-

lytischen Kraft wie in ihrer Reizwirkung auf die Schleimhäute¹⁵⁾.

Der **therapeutische Wert** der Saponine und Saponindrogen ist sehr umstritten, die Mehrzahl der Pharmakologen steht heute wohl auf dem Standpunkt, daß ihnen außer einer resorptionsfördernden Wirkung keine große Bedeutung zukommt. Diese Ansicht stützt sich vor allem auf die Nichtresorbierbarkeit durch den intakten Darm. Die Benutzung der Sarsaparilladroge als Antisyphilitikum hat daher auch mehr und mehr abgenommen. Eine wichtige Rolle spielen dagegen heute noch Saponindrogen als Expektorantia, besonders Extrakte aus *Radix Primulae* werden von verschiedenen Firmen hergestellt und in den Handel gebracht. Sie zeigen sekretionsfördernde Wirkung, und ihre schleimlösende Fähigkeit läßt ihre Anwendung bei Katarrhen und Bronchitis als nützlich erscheinen.

Vielleicht wird eine weitere chemische Erforschung der Saponine ihnen neue Anwendungsgebiete erschließen, und möglicherweise werden auch die Sapogenine der ersten Gruppe auf Grund ihrer Zugehörigkeit zur physiologisch so interessanten Stoffgruppe der Sterine und Gallensäuren als Ausgangsmaterial zur Gewinnung pharmakologisch wichtiger Verbindungen Bedeutung erlangen. [A. 79.]

¹⁵⁾ Vgl. das Buch von *L. Kofler*, Die Saponine, Wien 1927, Verlag J. Springer.

Optische Untersuchungen über die Konstitution von Lösungen und Gläsern. (Auszug*.)

Von Dr. W. WEYL,

(Eingeg. 31. Juli 1935.)

Abteilungsleiter der Abteilung für Glasforschung am Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Probleme der Glaskonstitution wurden in den letzten Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Untersuchungen über die spektrale Absorption von Gläsern sowie wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen durchgeführt.

Aus Untersuchungen verschiedener Forscher ist bekannt, daß Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen nicht allein durch die direkt beteiligten Moleküle beeinflußt werden, sondern daß die Umgebung dieser Moleküle, also das Lösungsmittel, hierbei eine entscheidende Rolle zu spielen vermag. Der Gedanke liegt daher nahe, diese optischen Erscheinungen dazu zu benutzen, um Schlüsse zu ziehen auf die Umgebung eines Farbzentrums, insbesondere auf seine Solvation. Die paramagnetischen Ionen sind in wäßriger Lösung stets hydratisiert, und man darf es zweifellos der störenden Feldwirkung der umgebenden Wasserdipole zuschreiben, daß solche Lösungen weder scharfe Absorptionsbanden noch Fluoreszenzvermögen besitzen. Die durch solche Kationen gefärbten Gläser besitzen weniger verwaschene Banden, und einige zeigen ausgesprochene Fluoreszenz, so daß geschlossen werden kann, daß die Störwirkung im Glase geringer sein muß als in wäßriger Lösung.

Als Modellversuch für die strukturvermindernde Wirkung von Solvationsvorgängen wurde gemeinsam mit *E. Kreidl* gezeigt, wie die Feinstruktur des Chinizarins verschwindet, wenn man ein dipolloses Lösungsmittel (Hexan) durch ein solches mit störender Feldwirkung (Alkohol, Nitrobenzol) ersetzt.

Neben der Veränderung der Feinstruktur bewirken Solvationsvorgänge meist auch eine Verschiebung der Absorptionsbanden sowie Veränderung ihrer Intensität. Mit diesen Fragen haben sich vornehmlich *Ephraïm*, *Scheibe*, *Bose* und *Datta* sowie *De Boer* befaßt. Die Vorstellungen dieser Forscher wurden diskutiert und in einigen Punkten erweitert.

Schon für solche Vorgänge im Glase, die man im Prinzip noch hätte analytisch verfolgen können, bot die Untersuchung der Absorptionsspektren eine wertvolle Hilfe. Es war so möglich, den Einfluß zu untersuchen, den die Basizität des Grundglases auf die Lage des **Chromi-Chromat-Gleichgewichtes** ausübt. In den bekannten grünen Chromgläsern kann neben dreiwertigem Chrom noch sechswertiges enthalten sein, das im Glase als Alkalichromat vorliegt. Das Gleichgewicht zwischen beiden Oxydationsstufen hängt außer von den Schmelzbedingungen noch von der Zusammensetzung des Glases ab. Kalisilicate begünstigen gegenüber entsprechenden Natronsilicaten die Bildung der höheren Oxydationsstufe. Unter Heranziehen des Absorptionsspektrums ließ sich so eine Reihe von Oxydationsgleichgewichten, insbesondere die Wirkung oxydierender und reduzierender Beimengungen, studieren.

Wichtiger noch als für die Klärung von Oxydationsvorgängen erwies sich die Untersuchung der Absorptionsspektren für solche Vorgänge, die mit der Bildung und mit dem Zerfall von Molekülen höherer Ordnung verknüpft sind. Die Kationen Co^{++} , Ni^{++} und Cu^{++} vermögen im Glase ebenso wie in wäßriger Lösung Moleküle zu bilden, bei denen dem Zentralatom verschiedene Koordinationszahlen zukommen. Die dadurch entstehenden verschiedenen Farbzentren befinden sich in einem Gleichgewicht, das sowohl durch die Zusammensetzung des Grundglases als auch vor allem durch die Temperatur beeinflußt wird. Mit steigender Temperatur zerfallen die kompliziert gebauten Farbzentren in einfachere, und durch Bestimmung der spektralen Absorption bei verschiedenen Temperaturen konnte gemein-

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „**Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 18**“ und hat einen Umfang von 38 Seiten einschl. 9 Tabellen und 44 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 1. Oktober 1935 Sonderpreis von RM. 4,— statt RM. 5,—. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W35, Corneliusstr. 3. Bestellschein im Anzeigenteil.

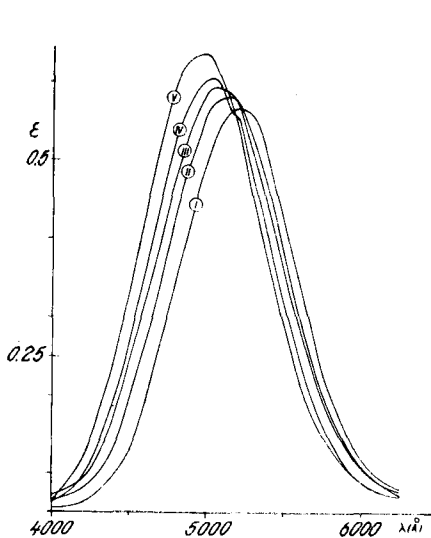


Abb. 1.
Absorption von Jod in Hexan-Benzol.

Kurve	Lösungsmittel	λ_{\max}
I	Hexan, rein	525 m μ
II	Hexan + 14,3% Benzol	515 m μ
III	Hexan + 28,6% Benzol	507 m μ
IV	Hexan + 54,5% Benzol	505 m μ
V	Benzol, rein	500 m μ

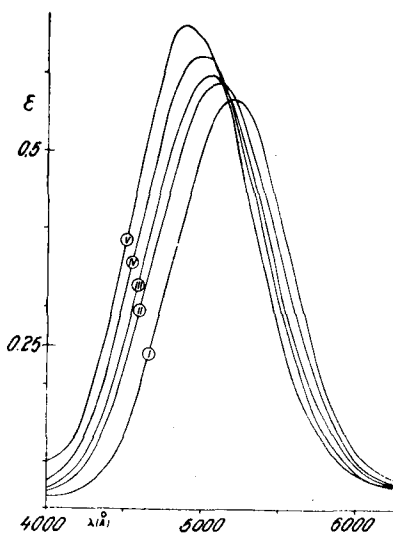


Abb. 2.
Absorption von Jod in Hexan-Toluol.

Kurve	Lösungsmittel	λ_{\max}
I	Hexan, rein	525 m μ
II	Hexan + 14,3% Toluol	515 m μ
III	Hexan + 28,6% Toluol	510 m μ
IV	Hexan + 54,5% Toluol	505 m μ
V	Toluol, rein	485 m μ

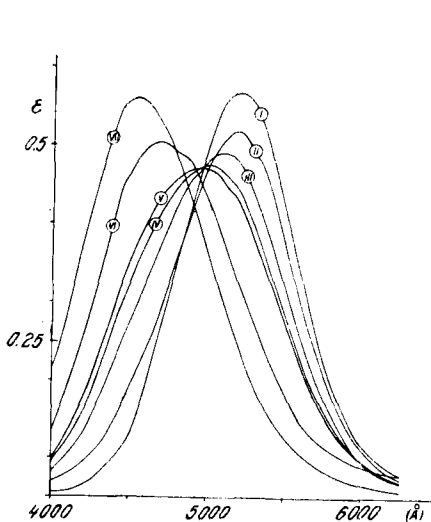


Abb. 3.
Absorption von Jod in Hexan-Äther.

Kurve	Lösungsmittel	λ_{\max}
I	Hexan, rein	525 m μ
II	Hexan + 2,28% Äther	520 m μ
III	Hexan + 4,56% Äther	510 m μ
IV	Hexan + 7,15% Äther	500 m μ
V	Hexan + 8,60% Äther	493 m μ
VI	Hexan + 28,60% Äther	465 m μ
VII	Äther, rein	450 m μ

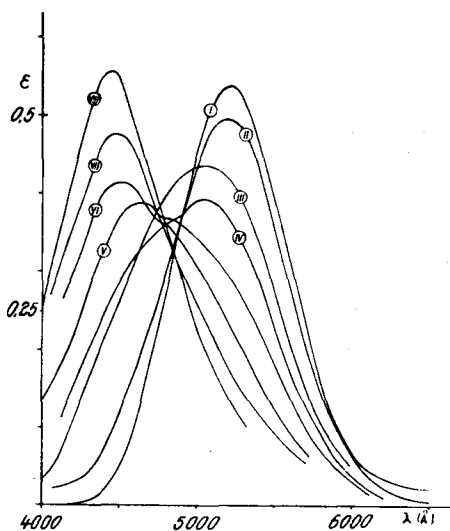


Abb. 4.
Absorption von Jod in Hexan-Alkohol.

Kurve	Lösungsmittel	λ_{\max}
I	Hexan, rein	525 m μ
II	Hexan + 0,57% Alkohol	520 m μ
III	Hexan + 2,28% Alkohol	505 m μ
IV	Hexan + 2,86% Alkohol	502 m μ
V	Hexan + 5,70% Alkohol	462 m μ
VI	Hexan + 8,55% Alkohol	450 m μ
VII	Hexan + 11,25% Alkohol	446 m μ
VIII	Hexan + 28,60% Alkohol	443 m μ

sam mit G. Kiltz ein Einblick in diese **Dissoziationsvorgänge** gewonnen werden. Hier besteht ein weitgehender Parallelismus mit entsprechenden wäßrigen Salzlösungen und ihrer Farbänderung durch hydratisierende Zusätze, so daß gemeinsam mit H. Pfeilschifter der bekannte Farbwechsel der Kobaltsalze noch einmal eingehend studiert wurde.

Die bisher genannten Konstitutionsänderungen sind an definierte Molekülarten von stöchiometrischer Zusammensetzung geknüpft. Im Glase verlaufen aber auch solche Anlagerungen, die nach Art der Solvation formelmäßig nicht mehr erfaßbar sind. Um die Wirkung dieser Vorgänge auf das Absorptionsspektrum kennenzulernen, wurde gemeinsam mit E. Kreidl als Modell die Solvation des Jodes in nichtwäßriger Lösung näher untersucht. Das Jod besitzt den Vorzug, ein Farbzentrum von

denkbar einfachster Bauart zu sein, und seine starke Polarisierbarkeit versprach von vornherein eine erhebliche Beeinflußbarkeit durch das umgebende Lösungsmittel. Wir gingen von einer Jodlösung in Hexan aus und haben das dipollose Lösungsmittel nach und nach durch ein aktiveres ersetzt. Dabei ergaben sich zwei Gruppen von Veränderungen des Absorptionsspektrums, die wir zwei verschiedenen Arten von Assoziationen zugeordnet haben. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen die Absorption des Jodes in Hexan-Benzol bzw. Hexan-Toluol. Die Absorptionsbande erfährt in erster Linie eine Verschiebung und Verbreiterung, im Gegensatz zu Äther und Alkohol (Abb. 3 und Abb. 4), deren Zusatz eine völlig neue Absorptionsbande auftauchen läßt, während die ursprüngliche an Intensität abnimmt. Wir denken uns diese verschiedenen Typen so zustande gekommen, daß in einem Falle eine Anlagerung polarer Lösungsmittelmoleküle im physikalischen Sinne (Solvation), im anderen aber die Bildung einer definierten Molekülverbindung stattfand.

Ein sehr empfindliches Kriterium für Solvationsvorgänge bietet die Untersuchung der Fluoreszenz, und wir haben diesen Erscheinungen einen besonderen Abschnitt gewidmet. Bei stark hydratisierten Ionen, also in wäßrigen Metallsalzlösungen, ist es kaum möglich, eine Fluoreszenz zu erzwingen, da die eingestrahlte Energie sofort in Form von Wärmebewegung an die umgebenden Moleküle abgeleitet wird. Wir wissen aus den Absorptionsspektren, daß die Metallionen im Glase weniger starken Störungseinflüssen unterworfen sind, so daß mit einer Fluoreszenz gerechnet werden kann. In der Tat fluorescieren nicht nur die bekannten Urangläser, sondern auch andere Kationen, wie Samarium oder Cer, bewirken im Glase deutliche Fluoreszenzerscheinungen.

Unsere Kenntnis der Veränderung der Absorptionsspektren beim Erhitzen oder bei Veränderung des Grundglases erlaubt nunmehr, einige spezielle Glasprobleme zu bearbeiten und zu deuten. Zunächst sei erwähnt, daß beim **Erhitzen** eines Glases der Dissoziationszustand der glasbildenden Moleküle einer dauernden Veränderung unterworfen ist. Betrachten wir ein durch Kobalt rotgefärbtes Borosilicatglas und untersuchen die Veränderung seiner spektralen Absorption beim Erhitzen, so finden wir, daß die Bande des roten koordinativ gesättigten Kobaltkomplexes an Intensität abnimmt und daß unter Blaufärbung eine neue Bande auftaucht, die für den ungesättigten Komplex charakteristisch ist. Der beobachtete Farbwechsel entspricht dem Zerfall eines koordinativ gesättigten Komplexes in einen ungesättigten und in freie Lösungsmittelmoleküle, hier Borsäure.

Das Gleichgewicht zwischen den glasbildenden Molekülen, also der **Dissoziationsgrad**, ist unter anderem maßgebend für die Eigenschaften eines Glases. Es ist bekannt, daß sämtliche Glaseigenschaften in hohem Maße von der Wärmevergeschichte abhängen. Ein abgeschrecktes Glas zeigt gegenüber einem langsam gekühlten z. B. eine wesentlich geringere Dichte, veränderte thermische Ausdehnung und einen anderen Brechungsindex. Wir haben nun nickeloxydhaltige Gläser verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen und aus dem veränderten Absorptionsspektrum abgeleitet, daß verschiedene Dissoziationszustände im Glase stabilisiert waren. Abgeschreckte Gläser enthielten stets mehr ungesättigte Farbzentren als langsam gekühlte.

Eine weitere Erscheinung, die für den glasigen Zustand im allgemeinen charakteristisch ist, die sog. **Mineralisatorwirkung** kleiner Beimengungen von starker elektrischer Feldwirkung, wurde in ähnlicher Weise bearbeitet. Schon

relativ kleine Zusätze von Fluor und Lithium machen Silicatschmelzen erheblich dünnflüssiger und erhöhen vor allem ihre Reaktions- und Kristallisationsfähigkeit. Ebenfalls mit Nickeloxyd als Indicator wurde an Natron- und Kalisilicatgläsern die Wirkung des Fluors untersucht. Es zeigte sich, daß infolge des größeren Reaktionsvermögens der glasbildenden Moleküle in Gegenwart von Fluor das Gleichgewicht zwischen beiden Farbzentren zugunsten der koordinativ gesättigten Molekülart verschoben wird.

Bei der Untersuchung der Borsäureanomalie erwies sich ebenfalls die Indicatormethode als brauchbar. Es konnte gezeigt werden, daß bei Zusatz von Borsäure zu einem Alkalisilicatglas zunächst eine Kieselsäure-Borsäure-Assoziation einsetzt, und daß bei Überschreiten eines gewissen Anteils von Borsäure dann erst freie Borsäure im Glase auftritt. Auf diese Weise ließ sich erklären, warum die Eigenschaftswerte von Borsilicatgläsern bei steigendem Borsäurezusatz stets einen extremen Wert durchlaufen.

[A. 87.]

Über den objektiven Nachweis der Einwirkung von Erdstrahlen auf die Wünschelrute.

2. Mitteilung.

Von Prof. Dr. M. TRÉNEL,

Leiter des Instituts für Bodenkunde an der Geologischen Landesanstalt Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935. (Eingeg. 27. Juni 1935.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, daß der angeblich objektive Nachweis der Einwirkung von unterirdischen „Wasseradern“ auf die Wünschelrute mit Hilfe von frisch geritztem Aluminiumblech und photographischer Platte eindeutig — in Übereinstimmung mit der Auffassung von Angerer, München, und Lüppo-Cramer, Jena — abhängt von der Gegenwart von Feuchtigkeit. Verschiedene mir brieflich zugegangene Hinweise bemängelten an meinem Versuchsplan

1. daß meine Versuche nicht über fließendem Wasser ausgeführt sind und deshalb nicht beweiskräftig sein können für die Frage, ob der durch die Feuchtigkeit hervorgerufene Effekt nicht doch durch die Strahlung von unterirdisch fließendem Wasser verstärkt werden könne.
2. daß das verwandte Aluminiumblech zu dünn und deshalb ungeeignet gewesen sei.

Aus diesen Gründen wurden die Versuche mit folgender Differenzierung wiederholt.

Die präparierten Platten wurden auch über strömendem Wasser aufbewahrt und zwar im ausgemauerten Stollen der auf dem Grundstück der Geologischen Landesanstalt Berlin, Invalidenstr. 44, fließenden Panke. Die Aluminiumbleche wurden wiederum als Folie in gleicher Größe wie die photographische Platte verwendet, so daß also die Ränder beider Platten genau zusammenfallen. Außerdem wurden V-förmige Schablonen benützt, deren Ränder mit einem Messer blankgeschabt wurden. Auf die Aluminiumfolien wurde das Zeichen AL unmittelbar kurz vor dem Versuch in 5 cm breiten Flächen eingeritzt. Die verwendeten Aluminiumbleche hatten folgende Zusammensetzung:

I. Chemisch reines Aluminium aus Singen,
Dicke 0,1 mm

In HCl unlöslicher Rückstand 0,54 %
Reinheitsgrad 99,46 %

II. Technisches Aluminium der Firma Max Cochius, Berlin.
Dicke 0,1 mm

Rückstand 0,42 %
Eisengehalt 0,50 %
Reinheitsgrad 99,08 %

III. Technisches Aluminiumblech von der gleichen Firma,
Dicke 1 mm

Rückstand 0,20 %
Eisengehalt 0,28 %
Reinheitsgrad 99,52 %

Nach dem analytischen Befund unterscheiden sich also die verschiedenen Bleche hinsichtlich ihrer Reinheit praktisch sehr wenig; die Bleche II und III enthalten etwas Eisen, Präparat II mehr als Präparat III.

Jede Versuchsreihe bestand aus 12 vorbereiteten Platten; die geraden Nummern enthielten die Aluminiumfolien in gleicher Größe wie die Platte, die ungeraden die V-förmigen Schablonen. Die Platten 1 bis 4 wurden im Freien, die Platten 5 bis 12 im Laboratorium aufbewahrt, die Platten 7 und 8 auch unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Die Platten 9 bis 12 wurden ferner der Einwirkung der γ -Strahlung der in der ersten Mitteilung näher beschriebenen Uranpechblende ausgesetzt.

Reihe IV wurde mit dem Aluminiumblech I, Reinheitsgrad von 99,46 %, Reihe V mit dem Aluminiumblech II, Reinheitsgrad 99,08 % angesetzt.

Da Herr Dr. Dobler brieflich den Einwand erhob, daß der kanalisierte Pankebach etwas anderes sei, als eine unterirdische Wasserader im Gebirge, so wurde eine weitere Versuchsreihe im unmittelbaren Einvernehmen mit Herrn Dr. Dobler, Heilbronn, durchgeführt.

Herr Dr. Dobler bezeichnete mir in der Umgegend von Heilbronn eine ihm von früher bekannte unterirdische Wasserader, die er durch physiologische Einwirkung auf seine gewinkelten Arme erkundet hatte und grenzte ihren Verlauf genau aus. Sie zieht nach Dobler etwa 500 m südlich vom Exerzierplatz Heilbronn (Meßtischblatt Heilbronn) in allgemeiner Richtung NO—SW. Auf diese Wasser-

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 174 [1935].