

## 25. Ein neuer Blattfarbstoff: Xanthophyllepoxyd

von P. Karrer, E. Krause-Voith und K. Steinlin.

(13. XII. 47.)

## 1. Allgemeines.

Die grünen Blätter enthalten neben den beiden Chlorophyllen a und b Pigmente der Carotingruppe, die *Berzelius* hier zum erstenmal nachwies. Sie wurden später von *Willstätter* und *Stoll*<sup>1)</sup> einer genaueren Analyse unterworfen. Die letzteren Forscher unterschieden Carotin und Xanthophyll, ermittelten deren Mengen in verschiedenen Blattarten, in normalbelichteten, überbelichteten, im Schatten gewachsenen und in etiolierten Blättern und bestimmten auch ihr Gewichtsverhältnis, den Quotienten  $\frac{Q_c}{x}$ . Dieser Quotient unterliegt erheblichen Schwankungen und wurde z. B. in Blättern verschiedener Art wie folgt gefunden:

	Q <sub>c</sub> x
<i>Sambucus nigra</i> , belichtet . . . . .	0,56
im Schatten gewachsen . . . . .	0,32
<i>Aesculus hippocastanum</i> , belichtet . . . . .	0,66
im Schatten gewachsen . . . . .	0,33
<i>Platanus acerifolia</i> , belichtet . . . . .	0,48
im Schatten gewachsen . . . . .	0,40
<i>Helianthus annuus</i> grün . . . . .	0,54
gelbgrün (Herbst) . . . . .	0,26
vergiltet (Herbst) . . . . .	0,17

Später haben *Seybold* und *Egle*<sup>2)</sup> an Algen ähnliche Messungen vorgenommen.

Die letzte grössere Untersuchung auf diesem Gebiet stammt von *H. H. Strain*<sup>3)</sup>, der das im grünen Blatt vorkommende Carotinoidgemisch chromatographisch zerlegte und hierbei folgende Komponenten fand: epiphatische Farbstoffe:  $\beta$ -Carotin,  $\alpha$ -Carotin. Hypophatische Farbstoffe: „Neoxanthin“, Flavoxanthin, Violaxanthin, Zeaxanthin, „Isolutein“, Lutein, Cryptoxanthin.

Von diesen hypophysischen Pigmenten sind „Neoxanthin“ und „Isolutein“ bisher nicht definiert, und ihre Einheitlichkeit erscheint

<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.

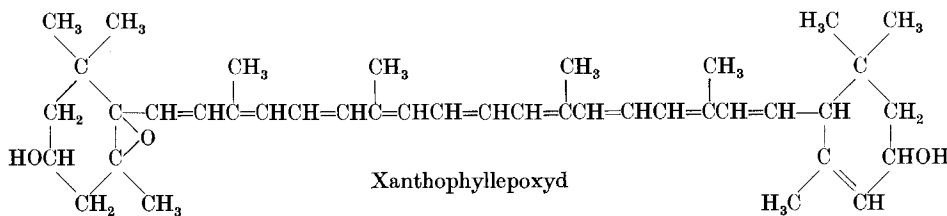
<sup>2)</sup> Planta **28**, 87 (1938); **29**, 114, 119 (1938). — Bot. Arch. **40**, 560 (1939); Jahrb. wiss. Botan. **86**, 50 (1938).

<sup>3)</sup> Leaf Xanthophylls. Published by Carnegie Institute of Washington. Washington 1938.

fraglich. Lutein ist identisch mit dem Farbstoff, den wir Xanthophyll nennen. Nach *Strain* liegt Flavoxanthin in der Chromatogrammsäule oberhalb des Violaxanthins; dies ist kaum möglich, da Violaxanthin stärker als Flavoxanthin adsorbiert wird.

Inzwischen hat die Konstitutionsaufklärung der Carotinoide erhebliche Fortschritte gemacht, und wir kennen heute die Struktur des Flavoxanthins, Violaxanthins usw. genau<sup>1)</sup>. Wir wissen auch mehr über ihre Beständigkeitsgrenzen und Beziehungen zu anderen Carotinoiden.

Eine erste, bei uns vorgenommene Untersuchung über die Carotinoide der Blätter, die durch weitere Arbeiten erweitert werden soll, hat gezeigt, dass neben  $\beta$ -Carotin,  $\alpha$ -Carotin und Xanthophyll stets als vierter Hauptfarbstoff von Carotinoidcharakter Xanthophyll-epoxyd vorhanden ist; dies gilt zunächst für die Primärblätter von *Avena*, für etiolierte Keimlinge der Kresse (*Lepidium sativum*), für die grünen Blätter des Spinats (*Spinacia oleracea*) und die herbstlich vergilbten Blätter des Ahorns (*Acer pseudo-platanus*), die wir untersucht haben.



Die Menge des Xanthophyllepoxyds ist bedeutend und kann 40 und mehr Prozente derjenigen des Xanthophylls betragen. In der Xanthophyllfraktion, welche frühere Autoren quantitativ bestimmten, lag somit im wesentlichen eine Mischung zweier Pigmente vor, des Xanthophylls und seines Epoxydes, denen vermutlich im Stoffwechsel des Blattes verschiedene Funktionen zufallen. Es wird daher notwendig sein, zu untersuchen, wie sich das Verhältnis dieser beiden Farbstoffe bei der Änderung äusserer Einflüsse verschiebt.

Beim kolorimetrischen Vergleich von Xanthophyll und Xanthophyllepoxyd muss die grössere Farbstärke des ersteren berücksichtigt werden. Das Verhältnis der Farbstärken der beiden Pigmente in Äthanol beträgt:

Xanthophyllepoxyd: Xanthophyll = 1:1,2.

(In Benzol ist das Verhältnis der beiden Farbstärken ähnlich (1:1,23).)

Flavoxanthin, das *H. H. Strain* im Blatt nachgewiesen haben will, haben wir in dem von uns bisher untersuchten Material nicht

<sup>1)</sup> Vgl. *P. Karrer* und *E. Jucker*, *Helv.* **28**, 300 (1945) und verschiedene spätere Mitteilungen über Carotinoidepoxyde.

beobachtet. Flavoxanthin entsteht, wie wir gezeigt haben<sup>1</sup>), äusserst leicht aus Xanthophyllepoxyd unter der Wirkung von Spuren von Säuren. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass sich das gefundene Flavoxanthin bei der Aufarbeitung des pflanzlichen Materials aus Xanthophyllepoxyd künstlich gebildet hat.

Strain's „Violaxanthin“ dürfte vielleicht zum Teil Xanthophyllepoxyd gewesen sein; dafür spricht die Lage im Chromatogramm zwischen Flavoxanthin und Xanthophyll. Die Absorptionsspektren von Violaxanthin und Xanthophyllepoxyd zeigen fast identische Absorptionsmaxima (in  $CS_2$  längstwellige Bande des Violaxanthins  $500,5\text{ m}\mu$ , des Xanthophyllepoxydes  $501-502\text{ m}\mu$ ). Die beiden Farbstoffe lassen sich spektroskopisch daher nur nach ihrer Umwandlung in die furanoiden Oxyde unterscheiden. Bei der Umlagerung mittels HCl-haltigem Chloroform bildet sich aus Violaxanthin Auroxanthin mit den Absorptionsmaxima 454 und  $423\text{ m}\mu$  in  $CS_2$ , aus Xanthophyllepoxyd Flavoxanthin (neben etwas Chrysanthemaxanthin) mit Absorptionsmaxima  $478$  und  $449\text{ m}\mu$  in Schwefelkohlenstoff. — Auch die blaue Färbung, die konz. wässrige Salzsäure annimmt, welche man mit der ätherischen Lösung von Violaxanthin oder Xanthophyllepoxyd schüttelt, kann nicht zur Unterscheidung der beiden Pigmente benutzt werden, da sie mit beiden positiv ausfällt.

Auf jeden Fall steht fest, dass die beiden Carotine Xanthophyll und Xanthophyllepoxyd den überwiegenden Anteil des Carotinoidgemisches darstellen, das man in den Blättern findet, und dass weitere Pigmente dieser Gruppe nur in sehr geringen Mengen anwesend sein können.

Es ist einigermassen erstaunlich, dass es heute noch möglich ist, einen neuen Hauptfarbstoff des Blattes aufzufinden.

## 2. Carotinoide in Haferkeimlingen.

Haferkoleoptilen besitzen phototrope Eigenschaften und müssen daher eine lichtempfindliche Substanz enthalten, welche bestimmte Wellenlängen des Lichtes absorbiert. E. S. Johnston<sup>2</sup>) untersuchte, welche Wellenlängen phototropische Reizwirkung besitzen und bestimmte die Lage der Wendepunkte in der Empfindlichkeitskurve dieser Reizung; hierbei fand er 2 Maxima bei  $440-445\text{ m}\mu$  und  $470$  bis  $480\text{ m}\mu$ . Da in diesem Spektralbereich Carotinoide absorbieren, hält er die Beteiligung von Carotin an dem phototropischen Effekt für wahrscheinlich.

Auch nach E. Bünnings<sup>3</sup>) geht der Phototropismus der Haferkoleoptile auf Carotinoide zurück. Bünnings stellte fest, dass im Dunkeln gewachsene, etiolierte *Avena*-Koleoptilen kein Chlorophyll

<sup>1)</sup> Helv. **28**, 300 (1945).

<sup>2)</sup> Smithsonian Misc. Coll. **22**, 1 (1934).

<sup>3)</sup> Planta **27**, 152 (1938).

enthalten, die normalerweise Chlorophyll führenden Plastiden aber gelb gefärbt sind; an dieser Gelbfärbung sind Carotinoide beteiligt, da konz. Schwefelsäure oder Thymol-haltige Salzsäure die Plastiden grün bis blaugrün färben. Nach Bünning handelt es sich um Carotin. Derselbe Autor stellte fest, dass Haferkoleoptilen, welche im Licht gewachsen oder vorübergehend dem Licht ausgesetzt waren, wenig Chlorophyll und Carotin enthalten; Xanthophyll wurde nicht gefunden. Das Carotin soll nur in jenen Teilen der Koleoptile zu finden sein, wo phototropische Empfindlichkeit besteht; nach dem basalen Teil der Koleoptile nimmt sowohl die phototropische Empfindlichkeit wie der Carotingehalt ab.

Carotinoide werden auch als die Ursache der phototropischen Empfindlichkeit der Pilobolus-Sporangienträger aufgefasst<sup>1)</sup>. Wir haben die Carotinoide der Koleoptile und Primärblätter von Avena etwas genauer untersucht. Dabei wurden wir von Hrn. Prof. H. Wanner, Direktor des Instituts für allgemeine Botanik, Universität Zürich, durch Lieferung des pflanzlichen Materials unterstützt. Wir sprechen dafür unseren besten Dank aus.

#### Zur Untersuchung gelangten:

1. Avena-Koleoptilen, im Dunkeln gewachsen und geerntet.
2. Avena-Primärblätter, im Dunkeln gewachsen und geerntet.
3. Avena-Koleoptilen, im Dunkeln gewachsen, hierauf 6 bzw. 12 bzw. 20 Stunden belichtet.
4. Avena-Primärblätter, im Dunkeln gewachsen, hierauf 6 bzw. 12 bzw. 20 Stunden belichtet.

Die Prüfung dieser pflanzlichen Materialien auf Carotinoide zeitigte folgende Ergebnisse:

1. Die im Dunkeln gewachsenen, unbelichteten, etiolierten Avena-Koleoptilen enthielten kein Chlorophyll und als einziges Carotinoid sehr wenig Xanthophyll. Aus 1000 Koleoptilen wurde eine Menge Farbstoff gewonnen, die gerade zur sicheren spektroskopischen Bestimmung ausreichend war.
2. Aus Avena-Koleoptilen, welche im Dunkeln gewachsen und hierauf 6 bis 20 Stunden dem Licht ausgesetzt worden waren, konnte ebenfalls kein Chlorophyll extrahiert werden, sondern als einziges Carotinoid Xanthophyll.
3. Avena-Primärblätter, im Dunkeln gewachsen und geerntet, waren Chlorophyll-frei und enthielten in beträchtlichen Mengen drei Pigmente vom Carotintypus: Carotin (hauptsächlich  $\beta$ -Carotin), Xanthophyll und Xanthophyllepoxyd. Die Mengen von Xanthophyll und Xanthophyllepoxyd verhielten sich wie etwa 2:3, die Menge des Carotins war etwas kleiner.

<sup>1)</sup> E. Bünning, Planta **26**, 719 (1937).

4. Avena-Primärblätter, die man im Dunkeln gezüchtet und hierauf 6—20 Stunden belichtet hatte, wiesen erhebliche Mengen Chlorophyll, Xanthophyll, Xanthophyllepoxyd und Carotin auf.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich zunächst folgende Schlüsse ziehen: Die Bildung des Xanthophylls in den Avena-Koleoptilen und diejenige von Xanthophyll, Xanthophyllepoxyd und  $\beta$ -Carotin im Primärblatt sind nicht an die Einwirkung des Lichtes gebunden; ihre Entstehung erfolgt auch ohne direkte Beziehung zur Bildung von Chlorophyll. Wenn ein Carotinoid am Phototropismus der Avena-Koleoptile beteiligt sein sollte, so fällt diese Rolle dem Xanthophyll zu; auf keinen Fall kann aber dieses Pigment allein für den Phototropismus verantwortlich gemacht werden, sondern es müsste eine unbekannte Reaktionskette zwischen der Reizaufnahme und der Krümmung liegen.

Besonders bemerkenswert ist das beträchtliche Vorkommen des Xanthophyllepoxydes im jungen, unbelichteten und belichteten Primärblatt des Hafers.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man das frische, pflanzliche Material unter Zusatz von etwas  $\text{CaCO}_3$  zuerst mit Aceton, hierauf mit Methanol heiß extrahierte, die Extrakte im Vakuum vom Lösungsmittel befreite, den Rückstand mit alkoholischer Lauge versiefte und hierauf die Trennung in hypophasische und epiphasische Pigmente vornahm. Anschliessend hat man die beiden Farbstofffraktionen chromatographiert, die hypophasische an Calciumhydroxyd (aus Benzollösung), die epiphasische an Zinkcarbonat (aus Petroläther).

Die Identifizierung der Farbstoffe erfolgte spektroskopisch; Xanthophyllepoxyd wurde weiterhin durch HCl-haltiges Chloroform in Flavoxanthin umgelagert und dieses durch sein charakteristisches Spektrum (Absorptionsmaxima in  $\text{CS}_2$  478 m $\mu$  und 449 m $\mu$ ) sichergestellt. Xanthophyllepoxyd lässt sich von Xanthophyll chromatographisch leicht trennen; es liegt in der Säule oberhalb letzterem. Schüttelt man die ätherische Lösung des Xanthophyllepoxyds oder Flavoxanthins mit konz. wässriger Salzsäure, so färbt sich letztere blau.

### 3. Carotinoide in Kressekeimlingen.

Zur Verarbeitung gelangten ca. 2000 Kresse-Keimlinge, welche während 8 Tagen in völliger Dunkelheit gewachsen waren. Das etiolierte Pflanzenmaterial sah gelb aus und enthielt kein Chlorophyll.

Die Aufarbeitung erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den Haferkeimlingen. Die frischen Keimlinge wurden zuerst mit Aceton, hierauf erschöpfend mit heißem Methanol extrahiert, wobei zur Fernhaltung von Säuren stets etwas  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt wurde. Dann brachte man die Auszüge im Vakuum zur Trockne, versiefte den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, zog nach dem Zusatz von Wasser mit Äther aus, verdampfte den Äther und trennte das Carotinoidgemisch durch Verteilung zwischen Methanol und Petroläther in hypophasische und epiphasische Farbstoffe. In beiden Anteilen bestimmten wir die Mengen der vorhandenen Carotinoide kolorimetrisch und chromatographierten hierauf jede Fraktion für sich.

Die epiphasische Fraktion enthielt nur Carotin (fast ausschliesslich  $\beta$ -Carotin). Die Menge ist gering.

Die hypophasische Fraktion wurde im Chromatogramm in Xanthophyllepoxyd und Xanthophyll aufgeteilt. Gesamtmenge an beiden Farbstoffen ca. 1,5 mg, davon ca. 0,5 mg Xanthophyllepoxyd und 1 mg Xanthophyll.

#### 4. Carotinoide in vergilbten Ahornblättern.

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> wurde in unserem Institut eine Untersuchung über die Carotinoide herbstlich vergilbter Blätter ausgeführt, in welcher auch die ältere, diese Frage betreffende Literatur diskutiert worden ist. In Übereinstimmung mit früheren Autoren haben wir damals festgestellt, dass beim Vergilbungsprozess die epiphasischen Carotinoide (Carotin) schneller als die hypophasischen verschwinden. Als hypophasischer Farbstoff wurde insbesondere Xanthophyll gefunden und krystallisiert isoliert; ferner glaubten wir kleine Mengen von Violaxanthin durch das Spektrum (500,409 m $\mu$  in CS<sub>2</sub>) sowie durch die Farbreaktion mit konz. wässriger Salzsäure nachgewiesen zu haben. An späteren Untersuchungen über diese Frage sind diejenigen von *H. H. Strain* zu nennen, der angibt, dass herbstlich vergilzte Blätter von Pfirsich, Pappel und Catalpa sehr wenig Xanthophyll enthielten, dafür aber noch relativ viel Zeaxanthin.

Eine neue Bearbeitung der Carotinoide vergilbter Ahornblätter (*Acer pseudoplatanus*), die anfangs November gesammelt worden waren, bestätigte den geringen Gehalt an epiphasischen Pigmenten; ihre kleine Menge erlaubte die Isolierung in reiner Form nicht, es scheint sich jedoch nach dem Ergebnis der spektroskopischen Prüfung um Reste der Carotin, vielleicht vermengt mit etwas Zersetzungprodukten, zu handeln. Als hypophasische Carotinoide, die noch reichlich vorhanden waren, haben wir Xanthophyll und Xanthophyllepoxyd festgestellt; ersteres wurde krystallisiert isoliert, letzteres durch sein Spektrum charakterisiert und in das isomere Flavoxanthin umgelagert. Zeaxanthin haben wir nicht beobachtet.

„Violaxanthin“, das wir bei der Untersuchung im Jahre 1933<sup>2)</sup> in herbstlich vergilbten Blättern glaubten angetroffen zu haben, wird mit Sicherheit Xanthophyllepoxyd gewesen sein, mit welchem es im spektralen Verhalten und der Blaufärbung konz. wässriger Salzsäure übereinstimmt.

Frisch gefallene gelbe Ahornblätter wurden einen Tag getrocknet und nach dem Entfernen der Stiele fein gemahlen. 3,2 kg dieses Materials wurden zweimal mit Benzol bei Zimmertemperatur 24 Stunden extrahiert. Das Lösungsmittel haben wir im Vakuum abdestilliert, bis ein Rückstand von ca. 1,5 Liter blieb. Diesen versetzte man mit 400 cm<sup>3</sup> methanolischer Kalilauge (12-proz.) und liess zur Verseifung einen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Die Stearine wurden abgetrennt, und das Filtrat wurde mit Wasser alkalifrei gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert war, hat man den ölichen Rückstand in Methanol-Petroläther aufgenommen und durch Zugabe von Wasser die Lösungsmittel getrennt.

<sup>1)</sup> *P. Karrer und O. Walker, Helv. 17, 43 (1933).*

<sup>2)</sup> Leaf Xanthophylls. Washington 1938, Seite 92.

## Aufarbeitung der Hypophase.

Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand wiederholt mit Petroläther (Kp. 60—90°) ausgekocht. Den immer noch öligen, dunkelroten Rückstand haben wir an einer Zinkcarbonat-säule (40×500 mm) chromatographiert. Entwicklungsflüssigkeit war Benzol.

1. (oberste) Zone 2 cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  499 468  $\mu\mu$
2. Zone 2 cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  496 466  $\mu\mu$
3. Zone 4 cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  501 470  $\mu\mu$  unscharf
4. Zone 8 cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  508 477  $\mu\mu$  unscharf

Umwandlung mit HCl-haltigem Chloroform:

1. Zone Abs. Max. nach Umwandl. in  $\text{CS}_2$  477 448  $\mu\mu$
2. Zone Abs. Max. nach Umwandl. in  $\text{CS}_2$  479 450  $\mu\mu$
3. Zone zeigt keine Umwandlung
4. Zone zeigt keine Umwandlung

Blaufärbung der ätherischen Lösung mit konz. Salzsäure:

1. Zone Blaufärbung
2. Zone Blaufärbung
3. Zone schwache Blaufärbung
4. Zone keine Blaufärbung

Aus der 4. Zone konnte etwas krystallisiertes Xanthophyll erhalten werden (Smp. 180°). Das Verhältnis von Xanthophyllepoxyd zu Xanthophyll war ca. 40 zu 60%.

## Aufarbeitung der Epiphase.

Zur Abtrennung von Begleitstoffen wurde die Petrolätherlösung wiederholt mit Methanol ausgeschüttelt. Dann destillierten wir das Lösungsmittel ab und kochten mehrere Male mit Methanol aus. Der ölige Rückstand wurde an Calciumhydroxyd in Petroläther chromatographiert.

1. Zone  $\frac{1}{2}$  cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  510 480  $\mu\mu$
2. Zone 1 cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  511 481  $\mu\mu$
3. Zone 1 cm gelb Abs. Max. in  $\text{CS}_2$  511 479  $\mu\mu$

Keine Fraktion zeigte mit konz. wässriger Salzsäure Blaufärbung oder Umlagerung mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform.

## Bestimmung der Extinktionen von Xanthophyll und Xanthophyllepoxyd.

Für diese Versuche wurden je 0,1 mg Xanthophyll und 0,1 mg Xanthophyllepoxyd in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol gelöst.

## 1. Xanthophyllepoxyd.

Schicht-dicke	Winkel*	Extink-tion
0,0	42,5	—
0,5	30,2	0,52
1,0	22,0	0,51
2,0	11,3	0,54
0,5**	21,7	1,02
1,0**	11,1	1,04

## 2. Xanthophyll.

Schicht-dicke	Winkel*	Extink-tion
0,0	41,6	—
0,5	27,4	0,62
1,0	19,6	0,59
2,0	9,3	0,61
3,0	4,5	0,617

\* Diese Werte sind die Mittel von 10 Messungen.

\*\* Diese zwei Messungen wurden bei einer Konzentration von 0,2 mg Xanthophyll-epoxyd in 25 cm<sup>3</sup> Äthanol ausgeführt.

### 5. Carotinoide in frischen Spinatblättern.

Schon vor zwei Jahren<sup>1)</sup> haben wir festgestellt, dass Xanthophyllepoxyd in käuflichem Brennesselmehl, also in den grünen Brennesselblättern vorkommt. Damit war zum erstenmal seine Anwesenheit in grünen Blättern nachgewiesen worden.

Die Untersuchung der frischen Blätter von Spinat hat nunmehr ergeben, dass sich Xanthophyllepoxyd neben Carotin und Xanthophyll auch in diesen findet. Nach der Trennung der epi- und hypophasischen Pigmente wurden letztere chromatographiert und in der obersten Zone des Chromatogramms Xanthophyllepoxyd durch seine bekannten Eigenschaften nachgewiesen. (Absorptionsmaxima in  $\text{CS}_2$ : 501, 471  $\text{m}\mu$ , Umwandlung durch HCl-haltiges Chloroform in Flavoxanthin mit Absorptionsmaxima 478 und 449  $\text{m}\mu$  in  $\text{CS}_2$ , Blaufärbung konz. wässriger Salzsäure beim Schütteln mit der ätherischen Lösung des Farbstoffs.)

Das Gewichtsverhältnis von Xanthophyllepoxyd zu Xanthophyll betrug nach den Ergebnissen der kolorimetrischen Bestimmung etwa 1:1.

Es wird eine nächste Aufgabe sein, das Mengenverhältnis dieser beiden hypophasischen Pigmente in anderen grünen Blättern zu bestimmen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

### 26. Hans v. Halban †

1877—1947

(16. XII. 47.)

Am 7. Oktober, wenige Tage vor Erreichung seines 70. Geburtstages, starb *Hans von Halban*, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Zürich.

Hans von Halban wurde am 21. Oktober 1877 in Wien geboren. Seine Lehrjahre begann er mit Maschinenbau an der Wiener Technischen Hochschule, doch nach zwei Semestern entschied er sich für Chemie. Nach einem vierjährigen Studium bei *Alfred Werner* promovierte er in der Stadt seines späteren Wirkens. 1901 kehrte er nach Wien zurück, um seiner Militärflicht zu genügen. Es folgten fünf Jahre Assistentenzeit in Leipzig unter *Wilhelm Ostwald* und *Max Le Blanc*. Dann habilitiert sich Hans von Halban an der Universität Würzburg als Privatdozent für physikalische Chemie. Im ersten Weltkrieg dient er als Artillerieoffizier der österreichischen Armee an der

---

<sup>1)</sup> P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann und K. Steinlin, Helv. **28**, 1146 (1945).