aus Uranmineralien merklich von dem des gewöhnlichen Bleis abweichen wird, und ob das aus den uranärmsten Thormineralien abgeschiedene Blei doch nicht zum größten Teil aus Uranblei besteht. Zur Entscheidung in dieser Frage wird man das bald zu erwartende Resultat der im Gange befindlichen experimentellen Untersuchungen abwarten müssen.

Eine wichtige Stütze hat indessen kürzlich die Theorie von einer ganz anderen Seite erhalten. Gelegentlich seiner schönen Untersuchungen der Kanalstrahlen nach der Methode der magnetischen und elektrischen Ablenkung fand *J. J. Thomson*¹⁾, daß das Neon der Atmosphäre außer der normalen Parabel, die dem Atomgewicht 20 entspricht, eine schwächere gibt, die auf Teilchen mit der Masse 22 hinweist. Da sowohl aus chemischen wie aus physikalischen Gründen es wenig wahrscheinlich schien, daß es sich um eine Verbindung NeH_2 handelt, schloß *Thomson*, daß Neon ein Gemisch zweier Elemente mit den Atomgewichten 20 und 22 (Metaneon) darstellt. Sein Assistent *Aston* unternahm nun die Trennung der zwei Bestandteile. Alle chemischen Trennungsmethoden versagten und auch durch vielfache fraktionierte Verdampfung gelang keine Anreicherung des neuen Elementes. Durch fraktionierte Diffusion, deren Geschwindigkeit bei Gasen ja nur von deren Molekulargewicht abhängt, gelang es aber, eine partielle Trennung zu erhalten: die Dichten der äußersten Fraktionen betrugen 20,15 und $20,28 \pm 0,02$, während die des gewöhnlichen Neons 20,19 ist. Es scheint hier also der erste Fall vorzuliegen, wo außerhalb der radioaktiven Reihen ein Element sich als Gemisch zweier nur durch Atomgewicht verschiedener Elemente herausstellt. Daß der Atomgewichtsunterschied zwischen den zwei Gliedern der Neonplejade, genau wie zwischen benachbarten Gliedern der radioaktiven Plejaden, zwei Einheiten beträgt, ist wohl auch nicht zufällig.

Es ist kaum anzunehmen, daß die in den unteren zwei Reihen des periodischen Systems und bei Neon gefundene Erscheinung nicht auch bei anderen Elementen wiederkehren sollte, und die Untersuchung einer möglichst großen Zahl der Elemente mit Hilfe der Diffusionsmethode würde von größter Bedeutung sein. Versuche mit Stickstoff wurden in diesem Institut in Angriff genommen.

Über das Chlorophyll und die Pigmentstoffe der Blätter und über die Farbstoffe der Blüten u. der Beerenfrüchte.²⁾

Referat von Dr. Bruno Rewald, Berlin.

Die Entwicklung der Farbstoffchemie knüpft unmittelbar an die Entwicklung der Struktur-

chemie, an die Namen *Gerhardt*, *Kekulé* usw. an. Einen besonderen Fortschritt bedeuten die bahnbrechenden Arbeiten von *Graebe* und *Liebermann*, denen die Synthese des Alizarins gelang, und *v. Baeyer*, der die Konstitution des Indigo aufklärte.

In den letzten Jahren ist nun wieder, nachdem eine lange Zeit die rein synthetische Richtung in der organischen Chemie den ersten Platz eingenommen hatte, die Erforschung der Naturprodukte in den Vordergrund getreten: die physiologische Chemie hat sich mächtig entwickelt. Hingewiesen sei besonders auf die Arbeiten über die Eiweißkörper, die Zucker, die Erforschung der Terpene und der Gerbstoffe usw. In diese Richtung fallen auch die Arbeiten über das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Pflanzen, dessen Bau und molekulare Zusammensetzung, vor allem aber dessen Reindarstellung erst in jüngster Zeit gelungen sind. Bis auf wenige ältere Arbeiten war das Gebiet fast unerforscht.

Charakteristisch für das Chlorophyll ist sein verschiedenes Verhalten gegenüber Alkalien und Säuren, das viel zur weiteren Aufklärung der Struktur und zur Reindarstellung beigetragen hat. Wenn Alkalien auf Chlorophyll einwirken, bilden sich wasserlösliche Salze; es tritt eine Verseifung der vorhandenen Ester ein unter Abspaltung einer Alkoholgruppe. Bemerkenswert ist nun, daß bei der Alkalieinwirkung das Magnesium — das charakteristische und einzige Metall des Chlorophylls — in den Spaltprodukten erhalten bleibt. Die so entstehenden Chlorophylline liefern bei Einwirkung höherer Temperaturen (200°) die sogenannten Phylline, freie Säuren mit 1—3 Säuregruppen. Diese Phylline sind noch magnesiumhaltig. Der weitere Abbau dieser Körper zu sauerstofffreien Verbindungen lieferte den außerordentlich wichtigen Beweis, daß das Magnesium nicht mit dem Sauerstoff, sondern mit dem Stickstoff verbunden sein muß, und zwar 1 Atom Magnesium mit 2 Atomen Stickstoff. Das Magnesium ist nicht etwa nur ein gelegentlicher Bestandteil, sondern es ist in festen, stöchiometrischen Verhältnissen am Aufbau des Moleküls beteiligt. Diesem Metall, das für die Ernährung und das Leben der Pflanzen von ganz besonderer Wichtigkeit ist, ist demnach in Agrikultur- und Düngungsfragen in Zukunft besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Chlorophyll tritt zuerst ein Farbumschlag, aber keine eigentliche Verseifung ein. Die Produkte, die mittels Säuren entstehen, sind magnesiumfrei. Man erhält dabei nach anderen Substanzen die Porphyrine, von denen das letzte, Ätioporphyrin, sauerstofffrei ist. *Hoppe-Seyler*, der zufällig bei der Einwirkung von Pflanzenextrakten, die sauer waren, zu einer ähnlichen Verbindung gelangte, nahm an, daß der Phosphorgehalt, den er beobachtete, wesentlich für das Chlorophyll sei und auf dessen Verwandtschaft zu den Lecithinen hinweise. Reines Chlorophyll ist aber phosphorfrei — damit fällt diese Hypothese. Das

¹⁾ Vgl. Rays of positive Electricity, London 1914.

²⁾ Vortrag gehalten am 25. April 1914 in der Dtsch. chemischen Gesellschaft von Geh.-Rat Prof. Willstätter vom Kaiser-Wilhelms-Forschungsinstitut in Dahlem.

erste Einwirkungsprodukt der Säuren auf Chlorophyll ist das Phäophytin, eine Tricarbon-säure von olivgrün-brauner Farbe. Fügt man in das metallfreie Molekül wieder Magnesium oder ein anderes Metall ein, so tritt sofort die charakteristische grüne Farbe wieder auf. Dieses Phäophytin wird durch Alkalien gespalten, und zwar in einen Alkohol, Phytol genannt, und ein Gemisch stickstoffhaltiger Substanzen, zugleich sauren und basischen Charakters, die Phytochlorine und die Phytorhodine.

Das Phytol beträgt ca. $\frac{1}{3}$ des gesamten Chlorophylls; es ist eine sogenannte ungesättigte Verbindung und steht vielleicht in Beziehung zum Isopren, dem bekannten Ausgangsmaterial des künstlichen Kautschuks. Phytol ist bei mehr als 200 Pflanzen als ständiger Bestandteil des Chlorophylls aufgefunden worden. Wurde jedoch die Extraktion des Chlorophylls auf längere Zeit als gewöhnlich ausgedehnt, so fand man manchmal keine Spur Phytol mehr; dafür fand man aber eine andere, gut kristallisierende Substanz. Dies führte zu der Entdeckung des Fermentes Esterase, d. h. eines Körpers, der in den grünen Blättern enthalten ist, und der imstande ist, den Alkohol, der bei der Extraktion verwandt wird, mit dem Chlorophyll unter Verdrängung von Phytol zu einem Ester zu vereinigen. Das kristallisierende Chlorophyll ist demnach der Äthylester, der dem gewöhnlichen phytolhaltigen Chlorophyll entspricht.

Das Phäophytin ist nun aber keine einheitliche Substanz. Es war schon lange bekannt, daß sich 2 Gruppen verschiedener Körper daraus ableiten lassen, die farblosen Phytochlorine und die roten Phytorhodine. Die Trennung dieser beiden Gruppen voneinander gelang auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit zwischen einem Gemisch aus Äther und Salzsäure verschiedener Konzentration. Die Ausarbeitung und Verfeinerung dieser Methode — die überhaupt in der Chlorophyllchemie die wertvollsten Dienste geleistet hat — lieferte den Beweis, daß es nur *ein Phytochlorin* und nur *ein Phytorhodin* gibt, und daß die Nebenprodukte auf Zersetzungen des Chlorophylls beruhten. Beides sind Carbonsäuren, die sich nur durch 2 Atome Sauerstoff unterscheiden und die sich dennoch noch nicht ineinander überführen ließen. Es war durch diese Versuche und Ergebnisse die Annahme von *Stokes* aus dem Jahre 1864 bestätigt worden, der auf Grund spektroskopischer Untersuchungen nur 2 Komponenten im Chlorophyll der Landpflanzen annahm, während er und *Sorby* und *Tswett* in den Braunalgen noch einen dritten Bestandteil annahmen. Ein solcher existiert aber sicher nicht.

Die Reindarstellung des Chlorophylls, die wegen der großen Menge der stets mitgelösten Nebenbestandteile anfangs auf Schwierigkeiten stieß, war leicht erreichbar durch Verwendung von 85 prozentigem Alkohol oder 80—85 prozentigem Aceton, während reiner Alkohol oder Methylalkohol versagte. Aus 1 kg Trockenblättern werden ca. 6,7 g Chlorophyll erhalten.

Mit dem Chlorophyll finden sich stets vergesellschaftet gelbe Pigmentstoffe. Diese konnten in kristallisierender Form erhalten werden und erwiesen sich als stickstofffrei. Der eine Körper ist identisch mit dem lange bekannten Carotin der Möhren. Das Carotin ist ein echter Kohlenwasserstoff, während der Begleiter sauerstoffhaltig ist. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol ist eine Trennung leicht möglich. Außerdem wurde in den Braunalgen noch ein carotinähnlicher Körper festgestellt, der tiefblaue Oxoniumsalze gibt. Diese Substanzen stehen in nahen Verwandtschaften zu den Farbstoffen aus der Tomate und denen des Eigelbs (den Luteinen).

Sehr bemerkenswert ist nun, daß die Zusammensetzung des Chlorophylls in bezug auf den Gehalt an den einzelnen Pigmenten ergeben hat, daß diese fast unabhängig ist von der Jahreszeit, Beleuchtung, Tageszeit. Das Verhältnis der verschiedenen Pigmente ist wenig schwankend.

Besondere Beachtung verdient dann endlich die Beziehung des Chlorophylls zum Blutfarbstoff. Von vornherein muß darauf hingewiesen werden, daß nicht nur der Gehalt an Magnesium resp. Eisen auf eine weitgehende Differenz hinweist, auch die inneren konstitutionellen Beziehungen der beiden Verbindungen sind sehr verschieden. Nur das ergab sich mit Sicherheit, daß Chlorophyll und Hämin dieselben Abbauprodukte, beide Mg- und Fe-frei, liefern, Produkte, die die Pyrolgruppe viermal enthalten. Diese Abbauderivate konnten in ihrem chemischen Aufbau genau aufgeklärt und deren Identität bewiesen werden.

Die Erforschung der Farbstoffe aus Blüten und Beeren hat eine längere Vorgeschichte. Das Arbeiten mit diesen Substanzen ist deshalb leichter, weil im Gegensatz zum Chlorophyll die Blütenfarbstoffe, die Anthocyane, mit Säuren und Basen reagieren. Die Anthocyane besitzen Phenolcharakter und können infolgedessen leicht Bleisalze bilden, die aber keine einheitlichen Produkte ergeben. Zum ersten Male wurden im Jahre 1905 Anthocyane kristallisiert erhalten. Die Anthocyane sind stickstofffreie basische Farbstoffe, die mit anorganischen und auch organischen Säuren gut kristallisierende Salze bilden. Die Säureverbindungen sind rot, die Farbasen oft violett, die Alkalisalze blau. Die Anthocyane entfärben sich spontan, aber die Farbe kehrt auf Säurezusatz zurück; dies deutet auf eine Isomerisation hin, wie sie der Bildung von Rosanilin aus Fuchsin entspricht.

Die Anthocyane sind Glucoside, d. h. sie besitzen eine oder mehrere Zuckergruppen im Molekül. Dies Zuckergruppen werden durch verdünnte Salzsäure abgespalten; so entstehen die freien Zucker — Traubenzucker, Galactose usw. — und die Anthocyanidine. Die Reinigung der Anthocyane gelingt manchmal mit Hilfe der pikrinsauren Salze, die gut kristallisieren.

Der Farbstoff der Kornblume ist als Kalium-

salz in der Blume enthalten; der Farbstoff der Rose, der auf den ersten Blick doch vollkommen anders erscheint, ist identisch mit dem der Kornblume. Trockene Rosenblätter liefern ca. 1 % Farbstoff, der gespalten werden kann in 2 Mole Traubenzucker und 1 Mol färbender Substanz, Cyanidin. In reinem Zustande wurden noch eine große Anzahl anderer Farbstoffe dargestellt aus den verschiedensten Pflanzen, z. B. das Idein aus der Preiselbeere, das Delphinidin aus dem Rittersporn, das Önidin aus der Weintraube usw.

Die chemische Natur der Anthocyane weist auf die Verwandtschaft zu einer wohlbekannten Gruppe der organischen Chemie hin, zu den Flavon- und Flavonolfarbstoffen. Der phenolartige Körper der Anthocyanidine ist bisher stets Phloroglucin, während die Säurekomponente Gallussäure, Paraoxybenzoesäure usw. sein kann. Diese Spaltungsstücke sind bei der Einwirkung von Alkalien erhalten worden. Die Konstitution einer Gruppe von Anthocyanen wird dadurch aufgeklärt; diese Farbstoffe bilden eine neue Klasse pflanzlicher Basen.

Besprechungen.

Scheid, K., Methodik des chemischen Unterrichts. (Handbuch des naturwissenschaftlichen und mathem. Unterrichts, herausgegeben von J. Norrenberg.) Leipzig, Quelle & Meyer, 1913. XV, 488 S. Preis geh. M. 10,—, geb. M. 12,—.

Der Charakter unseres Zeitalters als eines naturwissenschaftlichen gibt auch unserem Schulwesen das Gepräge. Im Lehrplan der höheren Schulen haben sich die Naturwissenschaften Heimatrecht erworben. Die Folge ist ein nimmer rastendes Suchen und Versuchen, ein unaufhörliches, eifriges Ringen nach den besten Unterrichtsformen, das nicht nur den Fortschritten der Wissenschaft selbst und ihrer Forschungsmethoden folgt, sondern auch unabhängig davon nach immer neuen Mitteln und Wegen sucht, den sachlichen, formalen und ethischen Wert der exakten Wissenschaften für die Erziehung unserer Jugend zur vollen Geltung zu bringen.

Diesem Streben verdanken wir auch die Arbeit von K. Scheid, „Methodik des chemischen Unterrichts“. Es ist eine Fülle von Anregungen von Selbsterfahrenem und Erprobtem in diesem Buche niedergelegt. Auf fruchtbare Erwägungen der theoretischen Pädagogik verzichtet das Buch, es will ein Werk sein, das in der Hand keines Chemielehrers fehlt und nie versagt.

Nach einer kurzen Darlegung der Bedeutung und Notwendigkeit des Chemieunterrichts bestimmt Verfasser das Lehrziel. Es ist ein dreifaches:

Erstens: das „praktische“: Ein auf Anschauung begründetes Verständnis für die Vorgänge des Lebens, ein Überblick über den Zusammenhang der Chemie mit den übrigen Zweigen der Naturwissenschaften, ein Einblick in den Bau des chemischen Lehrgebäudes und der chemischen Technik.

Zweitens: das formale: Der Schüler lernt scharf beobachten und in streng logischem Denkprozeß aus den Beobachtungen Schlüsse induktiver und deduktiver Art ziehen; die Phantasie wird angeregt, und zugleich werden ihr doch die natürlichen Schranken aufgezeigt.

Drittens: das ethische: Durch Selbsttätigkeit werden Freude am Können, Selbstvertrauen und Schulung des Charakters zu exakten Arbeiten und Wahrheitsliebe gefördert.

Den Umfang des chemischen Unterrichts umgrenzt Scheid mit den Forderungen: schon möglichst frühzeitig, bis in die obersten Schulklassen hinauf und mit sachgemäßer Auswahl möglichst gründlich. Diese Grundsätze beherrschen auch die verschiedenen Lehrpläne der Einzelstaaten. Die Freiheiten dieser Lehrpläne legen dem Lehrer die Verpflichtung auf, den Zusammenhang der chemischen Wissenszweige unter sich und mit den anderen naturwissenschaftlichen Fächern zu suchen und fortwährend aufrechtzuhalten. Die Chemie gerade vermag als das verbindende Glied die Gesamtheit aller Naturwissenschaften zu einigen. Was also erstrebt werden muß, ist eine Konzentration der Naturwissenschaften bereits auf der untersten Stufe aller Schulen. Wie man auf der Unterstufe methodisch solche chemischen Unterweisungen zu bieten hat, lehrt uns z. B. Faradays Naturgeschichte einer Kerze (herausgegeben von R. Meyer, Leipzig 1909). Im Sinne der Konzentration fordert Scheid für die mittleren Klassen Vereinigung des gesamten naturwissenschaftlichen Unterrichts in der Hand eines Fachlehrers zu einem sechsständigen Unterrichtsblock. Der Gedanke einer solchen Verschmelzung wird auch von J. Norrenberg (der Unterricht in den Naturwissenschaften in Lewis, Die Reform des höheren Schulwesens in Preußen. Halle a. d. S., 1902) vertreten. Scheid verlangt in Abwägung der praktischen Schwierigkeiten eine weitere Unterrichtsstunde auf Kosten des sprachlichen Unterrichts, um den sämtlichen naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächern zu ihrem Rechte zu verhelfen.

In der Frage nach der Form des Unterrichts tritt Verfasser in ausführlicher Darlegung des Für und Wider und in gerechter Würdigung der vielen bis ins Einzelste des Schulbetriebs eingehenden Probleme, fußend auf dem Boden geschichtlichen Werdens und sich auf seine eigene reiche Erfahrung stützend, für die verbindlichen Schülerübungen als Grundlage des gesamten naturwissenschaftlichen Unterrichts ein. Weit besser als durch die Demonstration werden durch die Übungen die Ziele des chemischen Unterrichts gefördert (Besprechung der Leitsätze Dannemanns auf der 11. Rheinischen Direktoren-Konferenz). Am Gange seines eigenen Unterrichts zeigt Scheid, wie sich der chemische Unterricht gestaltet, wenn ihm die Übungen als Grundlage dienen. Nur auf dem Arbeiten in gleicher Front kann sich der praktische Unterricht aufbauen. Zur Ergänzung ist stets die theoretische Unterweisung notwendig. Wie der Stoff methodisch für die Schule anzuordnen ist, hat Verfasser in seinem Leitfaden der Chemie, Unterstufe (Leipzig 1909), gezeigt. Beeinflußt die Auswahl des Lehrstoffs die Methode, so zwingt umgekehrt aber auch die Methode des Unterrichts, gewisse Abschnitte des Gesamtgebietes als unentbehrliche Bestandteile für die Schule herauszugreifen, die die Grundlage für ein erfolgreiches Weiterarbeiten bilden. Solche sind die quantitativen Untersuchungen, die schon auf der Unterstufe vorzunehmen sind. Erst später können gasvolumetrische Versuche ausgeführt werden. Den maßanalytischen Kurs beschränke man auf wenige Beispiele. Scheid warnt vor einem Zuviel an Versuchen, da der Schüler leicht infolge Überlastung nicht mehr genügend mitarbeitet.

Was Scheid hinsichtlich der äußeren Hilfsmittel des chemischen Unterrichts als erstrebenswert hin-