

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Chromatographische Zerlegung der Chitinase.

Vor kurzem beschrieben wir, gemeinsam mit M. BÁLINT¹, die Trennung der β -Glucosidase, α -Galaktosidase und der Chitinase des Emulsins in der Bauxitsäure, welche das letztere Enzym am leichtesten durchläßt. Als Substrat wurde dabei ein Chitodextrinpräparat verwendet, das man durch partielle HCl-Hydrolyse des Chitins leicht bereiten kann. Das Enzym ist aber außerdem auch auf die Biose-Stufe des Chitinabbaues wirksam (Chitobiose-N-diacetat). Es zeigte sich nun, daß bei einer weiteren chromatographischen Behandlung die Wirksamkeit auf die beiden erwähnten Substrattypen keineswegs parallel geht; vielmehr gibt es eine Enzymkomponente, die spezifisch auf das niedermolekulare Substrat wirkt, während eine zweite Komponente auf höhermolekulare Substrate eingestellt ist. Wir sind damit beschäftigt, entsprechende Enzyme tierischer Herkunft mit den gleichen Hilfsmitteln zu verarbeiten, und finden, daß das chitin-spaltende Ferment der Weinbergschnecke (*Helix pomatia*)² ebenfalls in Komponenten zerlegt werden kann. Es sei vermerkt, daß das von der β -Glucosidase vollkommen abgetrennte Enzym β -Phenyl-N-acetylglucosaminid spaltet, aber nicht dessen α -Form.

Pécs (Ungarn), Chemisches Institut der Universität, den 10. April 1939. L. ZECHMEISTER. G. TÓTH.

Über das photoperiodische Wirkungsspektrum bei *Isaria-Sommergerste*.

Eine Anzahl amerikanischer, russischer und deutscher Autoren haben sich bemüht, die Wirkung farbigen Lichtes auf die photoperiodische Beeinflussung der Blütenbildung festzustellen. Die Resultate sind verschiedenartig. Als farbiges Licht wurde dabei stets gefiltertes Licht mit relativ breiten Durchlässigkeitsbereichen der Filter benutzt. Ein solches Vorgehen kann unter Umständen zur Folge haben, daß sich die wirksamen Wellenlängenbereiche mit unwirksamen oder entgegenwirkenden überschneiden können. Auszuschließen sind solche Störungen (nach U.) nur in spektral zerlegtem Lichte, das von dem einen von uns (U.) mit Hilfe von Quecksilber-Hochdrucklampen wenigstens für die Quecksilberlinien in ausreichenden Intensitäten (vorläufig bis etwa 100 Lux pro Lichtfarbe) gewonnen werden kann. (Weitere Intensitätssteigerungen sind in Vorbereitung.) Wir haben vorerst mit solchem Licht ein genetisch in bezug auf den Photoperiodismus als mehr oder weniger reine Linie sehr gleichmäßig reagierendes Material, nämlich *Isaria-Sommergerste* geprüft und zunächst eindeutig bei Bestrahlung der Primärblätter von Jungpflanzen — sowohl bei dauerndem Spektrallicht, als auch bei zusätzlichem zu Kurztag, durch Beobachtung der Vegetationskegelentwicklung nach 10—17 Tagen vom Ankeimen an feststellen können, daß bei annähernd energetisch gleichen farbigen Lichtintensitäten ($\pm 7,5\%$ Differenzen) maximale Wirksamkeit für Blütenentwicklung das grüne Quecksilberlicht der Wellenlänge 5461 Å besitzt. Fast ebenso wirksam erwies sich das Licht mit $\lambda = 6152$ Å.

Da im Quecksilberlicht der bisher benutzten Lampen das langwellige Rot fehlt, haben wir dieses vorläufig als Filterlicht im Bereich von 6500—6900 Å mit einer Schwerpunktslage bei etwa 6750 Å in gleicher Intensität wie das Spektrallicht geprüft und unwirksam befunden. Ebenso haben wir mit blauem, violetter und ultravioletter Licht der Quecksilberlinien nur sehr geringe oder gar keine Wirkungen erhalten. Die Versuche zur Ermittlung des photoperiodischen Wirkungsspektrums an *Isaria-Gerste* und anderen Pflanzen werden nunmehr mit Licht wechselnder Intensität und unter Benutzung auch spektral zerlegten roten Lichtes bei sorgfältigster Beachtung der Temperaturmitwirkung fortgeführt. Die hier bekanntgegebenen Resultate sind bei 25° ermittelt worden.

Müncheberg/Mark, Kaiser Wilhelm-Institut für Züchtungsforschung, Erwin Baur-Institut, den 28. April 1939.

H. ULLRICH. M. CANEL.

¹ Enzymologia 5, 302 (1938).

² P. KARRER u. A. HOFMANN, Helvet. chim. Acta 12, 616 (1929) — P. KARRER u. G. v. FRANÇOIS, Helvet. chim. Acta 12, 986 (1929).

Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen im Clusius-schen Trennrohr (Trennung der Zinkisotope).

Wir haben unsere Versuche über die Flüssigkeitstrennung im CLUSIUSschen Trennrohr fortgesetzt¹. Dabei wurde eine Anordnung benutzt, die sich in vieler Hinsicht sehr bewährt hat. Zwischen zwei rechtwinkligen Messing-Profilrohren von 30 mm Breite und 8 mm Dicke befand sich ein rahmenförmiger Gummistreifen von einigen Zehntel Millimetern Dicke. Die Dicke des Gummis bestimmte den Abstand der verschiedenen temperierten Wände; der innen gebildete Hohlraum von 11 mm Breite das Arbeitsvolumen. An beiden Enden befanden sich Vorratsvolumina von 1 ccm, die durch Aushöhlungen in der einen Messingwand gebildet wurden. Das eine Profilrohr wurde von Kühlwasser durchflossen; im anderen, das als Siedethermostat ausgebildet war, wurde eine Flüssigkeit, z. B. Alkohol, elektrisch erhitzt. Ihr Siedepunkt war die Arbeitstemperatur der heißen Wand. Die beiden Profilrohre wurden durch Klammern aufeinandergepreßt.

1. *Zeitabhängigkeit der Trennung.* An einem 50proz. Gemisch von Hexan und Tetrachlorkohlenstoff wurde die Zeitabhängigkeit der Trennung untersucht. Das Ergebnis

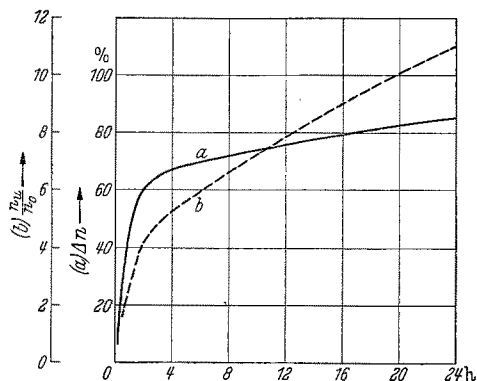


Fig. 1. Zeitabhängigkeit der Trennung eines 50proz. Gemisches von Hexan und Tetrachlorkohlenstoff. Kurve a: Differenz Δn der Konzentration des CCl_4 zwischen oben und unten. Kurve b: Verhältnis der Konzentrationen $n_{\text{unten}}/n_{\text{oben}}$ von CCl_4 , beginnt bei Ordinatenwert 1. Voraussichtlicher Gleichgewichtswert: $\Delta n \sim 100\%$; $n_{\text{u}}/n_{\text{o}} \sim 50$ nach 500—1000 Tagen.

ist in der Figur wiedergegeben. Nach einem steilen anfänglichen Anstieg folgt ein flacherer, stetig verlaufender Kurventeil. Der steile Teil zeigt angenähert Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der Zeit. Aus dem stetigen Teil geht eindeutig hervor, daß ein Grenzwert noch lange nicht erreicht ist. Dies ist nach einer von Professor DEBYE ausgeführten Integration der nichtstationären Differentialgleichung:

$$D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) + D' \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(n \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (n v(x)) = \frac{\partial n}{\partial t},$$

die das CLUSIUSsche Trennverfahren für verdünnte Lösungen beschreibt, zu erwarten. Hierin ist: D = Diffusionskonstante; $D' = \alpha/T$, wo α die in üblicher Weise definierte thermische Diffusionskonstante ist²; n = Konzentration des betrachteten Stoffes; das Trennrohr erstreckt sich in z -Richtung, der Temperaturgradient in x -Richtung; $v(x)$ = Konvektionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von x .³

Es zeigt sich, daß für ein Trennrohr der Länge h eine charakteristische Zeit $\theta = h^2/\pi^2 D$ existiert, die die Größenordnung der Einstellzeit des Gleichgewichts angibt. Zum Beispiel ist für $h = 1$ m und $D = 1$ cm²/Tag: $\theta = 1000$ Tage. Die Theorie zeigt ferner, daß ein verhältnismäßig großer,

¹ H. KORSCHING u. K. WIRTZ, Naturwiss. 27, 110 (1939).

² S. CHAPMAN, Phil. Mag. (7) 7, 1 (1929).

³ Vgl. auch L. WALDMANN, Naturwiss. 27, 230 (1939). — W. v. D. GRINTEN, Naturwiss. 27, 317 (1939).

angebarer Bruchteil der Trennung in verhältnismäßig kurzer Zeit erfolgt, entsprechend dem Wurzelgesetz. Im Gas sind die Werte von θ Bruchteile eines Tages, da im allgemeinen D in Gas rund 10^5 mal größer ist als D in einer Flüssigkeit.

2. D_2O-H_2O -Trennung¹. Aus der zeitabhängigen DEBYESchen Theorie des CLUSSIUSschen Trennrohrs kann man ferner die jeweils optimalen Abstände der verschieden temperierten Wände berechnen. Dies hat den Vorteil, daß man nie gezwungen ist, die Konvektionsgeschwindigkeit durch Schrägstellen des Trennrohrs zu verkleinern, um einen optimalen Trennwert zu erhalten. Wir haben dies für die D_2O-H_2O -Trennung ausgenützt. Unser Wassergemisch enthält $\sim 30\%$ D_2O . Wir benutzten folgende Apparaturen:

App. 1: Arbeitende Länge $h = 90$ cm, Wandabstand $a = 0,025$ cm, Vorratsvolumen V /Arbeitsvolumen A : $V/A = 1$. Hierin wurde nach 48 Stunden bei $\Delta T = 50^\circ$ gefunden: Oberes Ende $29,8\%$ D_2O , unteres Ende $34,2\%$ D_2O , also $4,8\%$ Unterschied. Die Gleichgewichtstrennung, die nach etwa 200 Tagen erreicht werden sollte², ist nach der DEBYESchen Theorie rund 10mal größer.

App. 2: $h = 10$ cm; $a = 0,025$ cm; $V/A = 6$. Hier wurde bei $\Delta T = 65^\circ$ nach 48 Stunden gefunden: Oberes Ende: $28,9\%$ D_2O ; unteres Ende: $31,6\%$ D_2O ; also trotz der winzigen Länge und des großen V/A eine Trennung von $2,7\%$. Rechnet man unter Zugrundelegung der DEBYESchen Zeitabhängigkeit $V/A = 6$ auf $V/A = 1$ um, so erhält man als entsprechende Trennung 5% . Der Grund für diese große Trennung liegt darin, daß hier $\theta = 2$ Tage ist²; man hat also Gleichgewicht erreicht. Die Wirksamkeit der Clusius-Apparatur ist demnach ganz außerordentlich groß.

Man kann sich fragen, ob die D_2O-H_2O -Trennung charakteristisch für die Isotopeneffekte der Thermodiffusion in Flüssigkeiten ist. CLUSSIUS und DICKEL¹ bemerken, daß sie hier wahrscheinlich durch die Polymerisation des Wassers herabgesetzt sind. Wenn die polymeren Komplexe die Thermodiffusion in Wasser bestimmen — der Clusiusche Befund¹ beim Aceton-Wassergemisch unterstützt diese Ansicht —, sollte man nach den Überlegungen der nachstehenden Mitteilung erwarten, daß der Isotopeneffekt verhältnismäßig groß ist, da D_2O viel stärker polymerisiert als H_2O . Andererseits sprechen die kinetischen Vorstellungen³ über die Transportvorgänge in H_2O dafür, daß die Polymerisation keinen besonderen Einfluß haben sollte, wenn es sich um die Wanderung einzelner Teilchen handelt. Die Frage scheint im Augenblick deshalb unentschieden.

3. Sedimentation von Salzen in verdünnter wäßriger Lösung¹. Die Versuche wurden wieder in den Apparaturen 1 und 2 ausgeführt; $\Delta T = 65^\circ$. Die gefundenen Konzentrationsverhältnisse $n_{\text{unten}}/n_{\text{oben}}$ sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Sedimentation der Salze in H_2O .

Versuch Nr.	Substanz	Konzentration in Mol/Liter	Versuchsdauer in Stunden	App. Nr.	Trennlänge	$\frac{n_{\text{unten}}}{n_{\text{oben}}}$
1	ZnCl ₂	0,1	60	1	90 cm	1,5
2	„	0,1	72	1	„	1,75
3	ZnSO ₄	0,1	48	1	„	4,4
4	„	0,4	48	1	„	7,3
5	„	0,6	48	1	„	9,5
6	„	0,4	48	2	10 cm	3,9
7	NaCl	0,5	48	1	90 cm	1,8
8	Na ₂ SO ₄	0,5	48	1	„	7,3
9	Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,5	48	1	„	5,4

Trotz großer charakteristischer Zeiten, $\theta \sim 1000$ Tage, findet starke Sedimentation statt. Beim Sulfation ist der Effekt viel größer als beim Chlorion. Außerdem ist ein deutlicher Konzentrations einfluß vorhanden. Beide Effekte

¹ K. CLUSSIUS u. G. DICKEL, Naturwiss. 27, 148 (1939).

² Für D_2O in H_2O ist die Diffusionskonstante etwa $5 \text{ cm}^2/\text{Tag}$, bei $T = 320^\circ \text{ K}$ (W. J. C. ORR u. J. A. V. BUTLER, J. chem. Soc. 1935, 1273).

³ Vgl. z. B. J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. chem. Phys. 1, 515 (1933).

lassen sich physikalisch verstehen (vgl. nachstehende Mitteilung).

Mit Hilfe der DEBYESchen zeitabhängigen Theorie kann man hieraus die thermischen Diffusionskoeffizienten der Salze in Wasser berechnen. Für NaCl ergibt sich, wenn man Na^+ und Cl^- gleiches D und D' zuschreibt:

$$\frac{D'}{D} \sim 10^{-8}; \quad \frac{\alpha}{D} \sim \frac{1}{3}.$$

4. Trennung der Zinkisotope. Die Vermutung lag nahe, daß in der Lösung $^{64}\text{ZnSO}_4$, $^{66}\text{ZnSO}_4$ und $^{68}\text{ZnSO}_4$ verschieden stark sedimentieren.

Man kann auf Grund von Vorstellungen über das Zustandekommen der Thermodiffusion in Flüssigkeiten (nachstehende Mitt.) und der DEBYESchen Theorie erwarten, daß Konzentrationsverschiebungen in der Größenordnung von Prozenten auftreten könnten. Die einzige uns zur Verfügung stehende Nachweismethode war die spektroskopische. Dazu wurde die Hyperfeinstruktur der ZnII-Linie $\lambda 7479$ untersucht, die eine gut photometrierbare Isotopenverschiebung aufweist¹. Probe Nr. 4 (Tabelle 1) wies eine allerdings an der Grenze der Meßfehler liegende Verschiebung der Isotopenkonzentrationen auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Trennung der Zinkisotope.

	Massenspektroskopisches Konzentrationsverhältnis	Normales Zn in unserer Analyse	Konzentrationsverhältnis oben	Konzentrationsverhältnis unten
^{64}Zn ^{68}Zn	2,84	2,93	3,2	2,7
^{64}Zn ^{66}Zn	1,85	1,89	1,95	1,7
^{66}Zn ^{68}Zn	1,53	1,56	1,65	1,56

Hervorzuheben ist, daß jeder der in die angegebenen Mittelwerte eingehenden Einzelwerte den Effekt zeigt. Daß trotz der kurzen Trenndauer solche Isotopeneffekte auftreten, bedeutet, daß das Clusiusche Verfahren es in seiner Anwendung auf Flüssigkeiten aller Voraussicht nach künftig ermöglichen wird, im Prinzip alle Isotope aller Elemente zu trennen.

5. Sedimentation von schweren Molekülen (Sudan I und Chlorophyll). Es schien uns interessant, zu sehen, wie ganz große Moleküle im CLUSSIUSschen Trennrohr sedimentieren. Wir haben dazu in CCl_4 den darin molekular dispersten roten Bisazo-Farbstoff Sudan I (Molekulargewicht ~ 350) in $1/10000$ molarer Konzentration gelöst und in einen der früher¹ beschriebenen Apparate von 1 m Länge gefüllt. Nach 48 Stunden war eine deutlich mit dem Auge sichtbare Sedimentation eingetreten, die etwa $n_{\text{unten}}/n_{\text{oben}} = 2$ entsprach. Der Molekülradius von Sudan I ist in der einen Dimension rund 6mal größer als der von CCl_4 .

Eine sehr verdünnte Lösung von Chlorophyll (Molekulargewicht ~ 1000) in H_2O zeigte ebenfalls nach längerer Zeit eine, wenn auch schwache und durch Koagulationseffekte gestörte Sedimentation. So große Moleküle besitzen zwar sehr große thermische Diffusionskonstanten (vgl. nachstehende Mitteilung), aber auch große charakteristische Zeiten. Nach genügend langer Zeit sollten starke Sedimentationen und in Gemischen entsprechende Konzentrationsverschiebungen auftreten.

Herrn Professor von LAUE danken wir für sein großes Interesse, das er diesen Arbeiten entgegenbrachte; Herrn Professor SCHÜLER für die bereitwillige Überlassung seiner spektroskopischen Einrichtungen für die Analysen. Unser ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor DEBYE für seine unermüdete Unterstützung bei unseren Untersuchungen über die Thermodiffusion.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut, den 30. April 1939.
HORST KORSCHING². KARL WIRTZ.

¹ H. SCHÜLER u. H. WESTMEYER, Z. Physik 81, 565 (1933).

² Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft.