

# 80. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Köln vom 20.—26. September 1908.

(Schluß.)

## Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

### Abteilung II.

#### **Physik, einschl. Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.**

2. Sitzung, Dienstag, den 22. September, vormittags.

H. W. Schmidt: *Über Versuche über den Einfluß der Temperatur auf radioaktive Prozesse.*

Ob wir äußere Mittel in der Hand haben, radioaktive Erscheinungen irgend wie zu beeinflussen, ist von außerordentlicher Wichtigkeit. Es sind deshalb von verschiedenen Seiten Versuche angestellt worden, um einen etwaigen Einfluß zu finden. Man hat z. B. Radiumpräparate einem Druck von 2000 Atmosphären ausgesetzt, aber keine Änderung der Strahlungsintensität finden können. Man hat auch Radiumpräparate in Quarzröhren eingeschmolzen und bis auf 1500° erhitzt. Hier stehen sich nun die Resultate oder, besser gesagt, die Erklärungsversuche schroff gegenüber. Die Beobachter der harten Strahlung, also jener Strahlen, die dicke Wände durchsetzt hatten, konnten keinen Einfluß der Temperatur finden. Dagegen glaubten einzelne Forscher, die mit den weicheren  $\beta$ -Strahlen experimentiert hatten, einen Einfluß der Temperatur auf radioaktive Umwandlungen festgestellt zu haben.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung eines erhitzten Radiumpräparates jede für sich allein durch ein besonderes Elektrometer beobachtet. Es zeigte sich, daß beim Erhitzen die  $\gamma$ -Strahlung unverändert blieb, nicht aber die  $\beta$ -Strahlung, die sich um etwa 25% verminderte. Beim Abkühlen wurde dann die  $\beta$ -Strahlung erst noch etwas kleiner, um nach 2—3 Stunden wieder den normalen Wert anzunehmen. Da die  $\gamma$ -Strahlung unverändert bleibt, kann kein Einfluß auf die Wandlungsgeschwindigkeit einer der in Frage kommenden Radiumelemente vorhanden sein. Da außerdem die Verminderung der  $\beta$ -Strahlung noch nach dem Erhitzen anhält, kann die geringe  $\beta$ -Strahlintensität keine direkte Funktion der Temperatur sein. Vielmehr hat man es hier mit Änderungen in der Strahlenverteilung zu tun. Ein Teil der strahlenden radioaktiven Materie ist in das erhitzte Quarzrohr hineindiffundiert oder durch das Rohr hindurch diffundiert. Wenigstens konnte außerhalb des Quarzrohrs eine Aktivität nachgewiesen werden, die vor allem von den schnell zerfallenden Produkten RaB und RaC herrührte.

Bei Versuchen mit einem neuen Quarzröhren — das erste wurde nach vielen Versuchen undicht — war anfänglich kein Einfluß auf die  $\beta$ -Strahlung feststellbar. Erst nach mehrmaligem Erhitzen schien wieder RaB und RaC in die Quarzwand hineindiffundiert zu sein. Die verschiedenen Quarzsorten verhalten sich also nicht gleichmäßig, ja selbst ein einzelnes Röhrchen zeigt mit der Zeit

Änderungen in seinem Verhalten den gasförmigen Radiumelementen gegenüber.

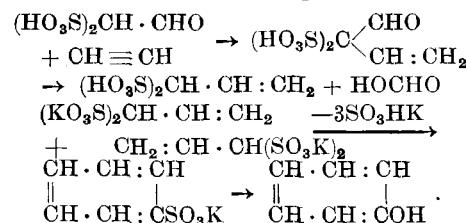
Wenn diese merkwürdige Eigenschaft des Quarzes auch noch nicht völlig aufgeklärt werden konnte, so darf als Resultat dieser Untersuchungen doch als sicher gelten, daß irgendwelche Einflüsse der Temperatur auf Wandlungsgeschwindigkeit und Strahlungsvermögen bei Elementen der Radiumreihe bis RaC bei Temperaturen bis zu 1500° mit den empfindlichsten Instrumenten nicht nachweisbar sind.

### Abteilung IV.

#### **Chemie einschl. Elektrochemie.**

2. Sitzung, Dienstag, den 22. September, vormittags.

G. Schroeter-Bonn: „Über die Verwendung der Methionsäure für Synthesen“. Die Verlassung zu den Untersuchungen über Synthesen mittels Methionsäure gab eine Kontroverse des Redners mit Berthelot über die Produkte der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure. Berthelot will hierbei eine Acetylenulfonsäure erhalten haben, die beim Verschmelzen mit Alkali Phenol gibt. Redner ist, nachdem er früher (Liebigs Ann. 303, 114) als primäres Produkt dieser Reaktion Acetaldehyddisulfonäure nachgewiesen hat, der Meinung, daß der Generator des Phenols eine Vinylacetaldehyddisulfonäure sein könnte, welche aus Acetaldehyddisulfonäure durch Ablagerung von Acetylen entstanden ist und durch Alkali zunächst zerlegt wird, wie die Acetaldehyddisulfonäure selber, in Ameisensäure und Vinylmethionsäure, worauf aus 2 Mol. der letzteren Säure durch Abspaltung von 3 bzw. 4 Mol.  $\text{SO}_3\text{HK}$  Benzolsulfonäure bzw. Phenol gebildet wird:



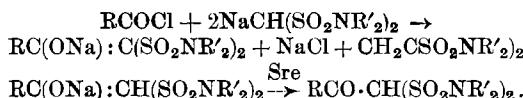
In der Tat gelang es Redner (mit G. Koch) Vinylmethionsäure aus den Produkten der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure zu isolieren, jedoch in mangelhafter Ausbeute. Es wurde daher (mit Herzberg, Maria und Sondag) der synthetische Weg von der leicht in großen Mengen erhältlichen Methionsäure aus beschritten.

Methionsäureester werden aus Silbermethionat mit Jodalkylen erhalten; die Methode ist aber kostspielig und verlangt sehr sorgsames Arbeiten. Aus Methionsäure und Alkoholen direkt erhält man

nicht die erwarteten Estersäuren, sondern die Äther der Alkohole, wie an anderer Stelle des näheren ausgeführt wurde (Berl. Berichte 41, 1921).

Dagegen ist, wie ebenfalls früher schon kurz angegeben wurde, Methionsäurechlorid aus Methionsäure und  $\text{PCl}_5$  leicht darstellbar und mittels Aminen leicht in Methionsäureamide überführbar. Von diesen Amiden ist besonders das Methionsäurediäthylanilid für Synthesen geeignet, indem Alkalimetalle sich in der Benzöllösung dieses Anilids glatt und schnell auflösen. Diese Lösungen setzen sich, wie die Na-Malonester, mit Halogenalkylen zu den Aniliden der Alkylmethionsäuren um. Auch das zweite H-Atom der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist in derselben Weise substituierbar, aber nur durch Methylgruppen: man erhält die Anilide der Dimethyl-, Äthylmethyl-, Methionsäure usw. Aber es gelingt nicht, 2 Äthyl- oder 2 Allyl-Gruppen nebeneinander in die Methionsäure einzufügen, sondern es werden durch die Halogenalkyle aus den Na-Salzen der Alkylmethionsäureanilide die letzteren regeneriert. Dies ist auch der Fall, wenn man komplexe Haloidverbindungen, wie Äthylenbromid, Bromäthylphthalimid, Chloracetal zur Umsetzung zu bringen versucht.

Sehr leicht dagegen gelingt es, Acylgruppen in die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Methionsäure einzuführen, wenn man auf 2 Mol. Na-Methionyldiäthylanilid 1 Mol. Säurechlorid oder Säureester einwirken läßt nach der Gleichung:

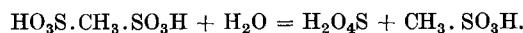


Da die Anilide der Acylmethionsäuren in wässrigen Alkalien leicht löslich sind, sind sie leicht zu isolieren. Es wurde so eine Reihe dieser Körper dargestellt, in denen

$$\text{R} = \text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \text{ und } \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \cdot \text{CO}$$

war.

Bemerkenswerte Resultate gaben die Versuche zur Spaltung der synthetischen Produkte. Die Alkylmethionsäureanilide sind durch Alkali auch bei hoher Temperatur kaum angreifbar. Durch konz. Salzsäure bei 140—200°, werden sie dagegen in Äthylanilin und die Alkylmethionsäuren gespalten, von denen mehrere so hergestellt wurden. Bei dem Versuch, aus den Alkylididisulfonsäuren eine  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe abzuspalten, wurde bisher nur am einfachsten Glied der Reihe, der Methionsäure selber, ein gutes Resultat erzielt. Diese sehr beständige Säure läßt sich in wasserfreiem Zustand im absoluten Vakuum zwar größtenteils unzersetzt destillieren, ein Teil aber zerfällt in  $\text{SO}_3$  und Methylsulfosäure, wie Malonsäure in  $\text{CO}_2$  und Essigsäure, und wenn man die noch wasserhaltige Säure bei 20 mm Druck langsam destilliert, zerfällt sie vollständig in Schwefelsäure und Methylsulfosäure, welche letztere man so bequem darstellen kann:

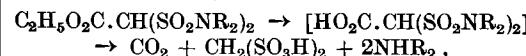


Formyl-, Acetyl- und Benzoylmethionsäurediäthylanilid sind wie die Alkylmethionsäureanilide gegen Alkali sehr beständig. Dies Resultat ist sehr auffallend, wenn man damit die Unbeständigkeit der Acylmethionsäurederivate, und besonders wenn

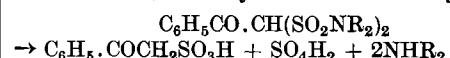
man den leichten Zerfall der Acetaldehyddisulfosäure oder Formylmethionsäure mittels Alkalien in Ameisensäure und Methionsäure vergleicht: das Äthylanilid dieser Säure ist also alkalibeständig.

Ganz anders dagegen ist das Verhalten des Carboxäthyl- und des Äthoxaryl-Methionyldiäthylanilids; diese Körper werden durch Kochen mit Alkali glatt in kohlensaure bzw. oxalsäure Salze und Methionyldiäthylanilid zerlegt. Hier bieten offenbar die Carboxäthylgruppen dem Alkali bessere Angriffspunkte, während die einfachen Acylmethionylnylanilide geschlossen sind, durch Salzbildung mit 1 Mol. Alkali vollkommen abgesättigte Systeme bilden.

Auch das Verhalten gegen Säuren ist bei beiden Typen von Acylderivaten ein verschiedenes. Während z. B. das Carboxäthyläthylanilid durch konz. Salzsäure glatt zerlegt wird in  $\text{CO}_2$ , Alkohol, Methionsäure und Äthylanilin:



wird Benzoylmethionyldiäthylanilid zerlegt in Schwefelsäure, Phenacylsulfosäure und Äthylanilin:



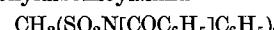
Aldehyde und Ketone lassen sich mit den Na-Methionsäureaniliden nicht kondensieren, oder es entstehen lockere Additionsprodukte, welche sehr leicht in die Komponenten zerfallen.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß zwar ein Parallelismus zwischen Methionsäure und Malonsäure besteht, aber kein vollkommener, da das Mol. der Methionsäure enthält wohl zuviel anorganische Bestandteile, um alle die vielgestaltigen Formen der Malonsäurederivate annehmen zu können.

Übrigens sind die Synthesen stark beeinflußt durch die Natur der R-Gruppen in die Methionylamide  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{NR}')_2$ ; während, wie geschildert, bei dem Diäthylanilid Auflösung der Alkalimetalle und Synthesen sehr glatt verlaufen, reagieren die Diacylanilide wie Methionyldiacetylanilid



und Methionyldibenzoylanilid



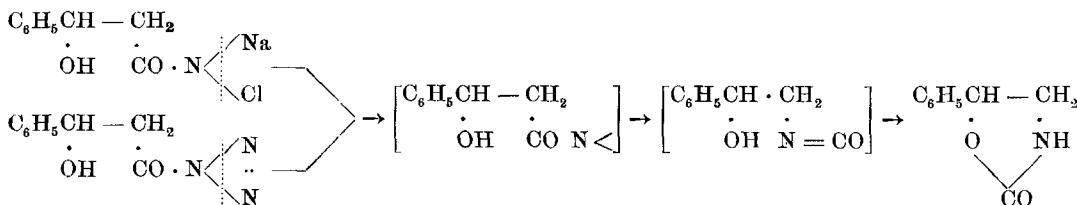
merkwürdigerweise sehr träge; es scheint, daß eine allseitig feste Verknüpfung der Radikale in den Gruppen  $\text{SO}_2-\text{NR}'_2$  für die Synthese am meisten förderlich ist.

G. Schröeter - Bonn: „Methoden zur Bildung cyclischer Urethane“. Redners Untersuchungen über Zimtsäuren und  $\beta$ -Phenylhydracrylsäuren (vgl. Berl. Berichte 37, 1090; 40, 1589; 41, 5) haben ihn zur Auffindung einiger Reaktionen geführt, welche zur Kenntnis der Hoffmann-Curtiuschen Umlagerung der Carbonsäurehaloidamide und Carbonsäureacide, sowie auch zur Aufklärung der sogen. Benzylsäureumlagerung der 1,2-Diketone Beiträge liefern.

Die synthetischen  $\beta$ -Phenylhydracrylsäureester geben z. T. leicht Amide und sehr leicht Hydroxyde.

Behandelt man  $\beta$ -Phenylhydracrylsäureamid in der Kälte mit 1 Mol. NaOCl, so krystallisiert beim Ansäuern das Chlorylamid heraus; dieses gibt in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Natriumäthylat ein Na-Salz, welches beim gelinden Erwärmen in

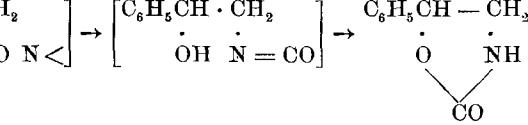
Chlornatrium, und ein cyclisches Urethan, das Phenyltetrahydroxazolon, zerfällt. Das gleiche Urethan erhält man noch bequemer aus  $\beta$ -Phenylhydracrylsäureacid, welches durch Aufnehmen in



Diese Reaktionen sind allgemein; es wurden aus einer größeren Anzahl von  $\beta$ -Aryhydracrylsäureaciden und  $\beta$ -Arylalkylhydracrylsäureaciden die entsprechenden cyclischen Urethane oder Oxazolone dargestellt.

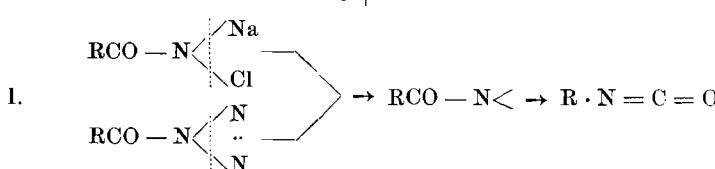
Bemerkenswert ist dabei der Umstand, daß die Acide durch bloßes Erwärmen in Benzol, Chloroform usw. glatt Stickstoff abspalten. Man könnte meinen, daß dies durch die alkoholischen Hydroxylgruppen innerhalb der Moleküle hervorgerufen werde, welche also ebenso wirken, wie Alkohole bei der bekannten Curtiuschen Urethanumsetzung

indifferenter Lösungsmitteln, z. B. Benzol, Trocknen und Erwärmen glatt in Stickstoff und das cyclische Urethan zerfällt. Redner formuliert diese Vorgänge folgendermaßen:

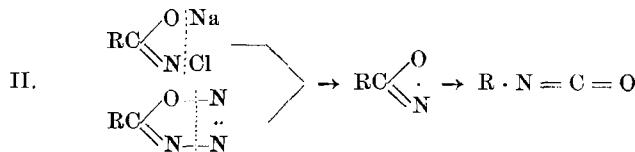


der Acide. Redner widerlegt diese Anschauung durch den Nachweis, daß auch Acide ohne eine solche OH-Gruppe in gleicher Weise zerfallen: Benzalid z. B. wird beim Erwärmen in Benzol- oder Toluollösung in Stickstoff und Phenylcyanat zerlegt, das man auf diesem Wege bequem darstellen kann.

Die Vorstellung, welche Redner hiernach von der Hofmann-Curtiuschen Umlagerung gewinnt, stellt sich allgemein gefaßt folgendermaßen dar:

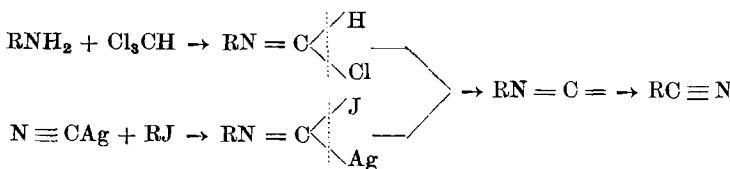


Daneben wird eine zweite Formulierung des Vorganges:

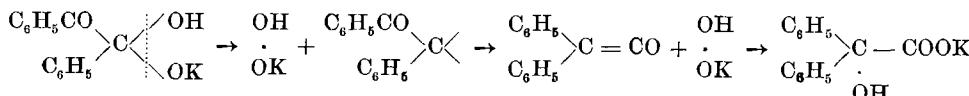


diskutiert, aber verworfen. Auffassung I scheint Redner gestützt zu werden durch Bildungen und

Umlagerung der Isocyanide, welche er folgendermaßen formuliert:

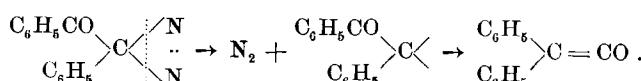


Auch hält Redner die Umlagerung des Benzils in die Benzilsäure für einen z. T. ähnlichen Vorgang, nämlich:



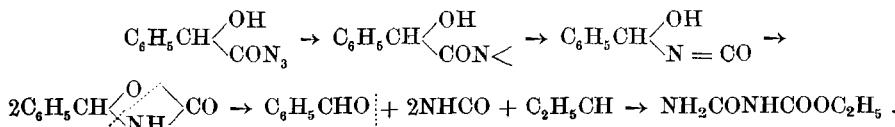
Die intermediäre Abspaltung von Superoxyd in diesem Schema scheint ihm durch den schwach superoxydartigen Charakter der 1,2-Diketone erkläbar; insbesondere aber kann er den Prozeß durch ein analoges Experiment wahrscheinlich machen: Azibenzil, aus Benzil und Hydrazin und

HgO nach Curtius und Thun (J. prakt. Chem. 44, [2] 182) leicht herstellbar, zerfällt beim Erwärmen in Benzollösung im  $\text{CO}_2$ -Strom glatt in Stickstoff und das Staudinger'sche Diphenylketen, das man auf diesem Wege sehr bequem herstellen kann:

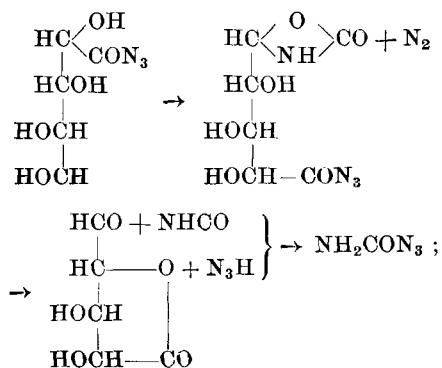


„Man sieht hier die Benzilsäureumlagerung auf ihre einfachste Form, auf ihren innersten Kern reduziert.“ Gleichzeitig erhellt aus diesen Versuchen die Analogie zwischen der Hoffmann-Curtius-schen und der Benzilsäure-Umlagerung, und die Analogie zwischen Isocyanaten und Ketenen. Das Ergebnis dieses Versuchs hat zu mancherlei weiteren Experimenten geführt, die aber aus dem vorliegenden Thema herausfallen.

Während die Acide der  $\beta$ -Oxysäuren, wie oben dargetan, in  $N_2$  und cyclische Urethane zerfallen,



Ebenso wie man hier auf die Bildung der Isocyanäure aus ihrer bekannten Umsetzung mit Alkoholen zu Allophansäureestern schließen kann, kann man sie auch aus der von Darapsky beobachteten Bildung des Carbaminsäureacids aus Schleimsäure-acid ableiten, welche Redner folgendermaßen formuliert:



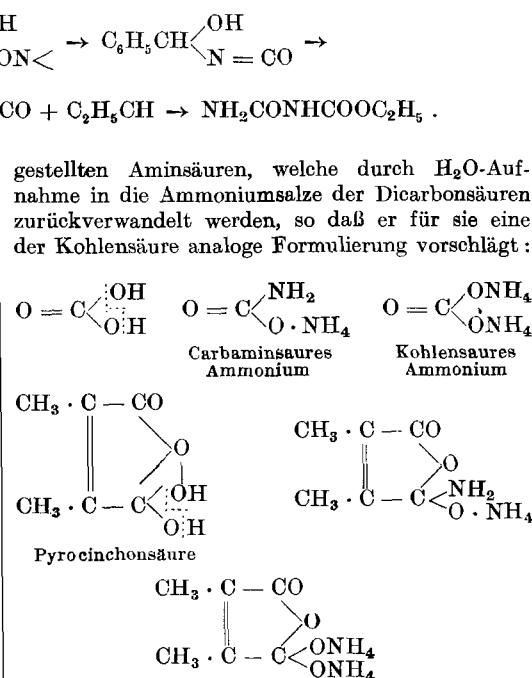
Schleimsäureacid spaltet als  $\alpha$ -Oxysäureacid Cyan-  
säure, als  $\gamma$ -Oxysäureacid Stickstoffwasserstoff ab,  
beide vereinigen sich, wie Hantzsch fand (Liebigs  
Ann. 314, 339) zu Carbaminsäureacid. Den Zerfall von  
 $\gamma$ -Oxysäureaciden in Lacton und  $N_3H$  wies Redner  
(mit O. Buchholz) am Beispiel des  $\beta$ -Phenyliso-  
caprolactons nach, welches aus  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -iso-  
propylhydrazylsäure mit konz. Schwefelsäure ent-  
steht — im Gegensatz zu allen anderen  $\beta$ -Alkyl-  
phenylhydrazylsäuren, die bei gleicher Behand-  
lung  $\beta$ -Alkylzimtsäuren liefern. Dieses Lacton gibt  
mit Hydrazin das Hydrazid und dieses in normaler  
Weise das Acid der  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -oxyisocapronsäure;  
dies Acid zerfällt schon beim Erwärmen in ätheri-  
scher Lösung glatt in Stickstoffwasserstoff und das  
Phenylisocaprolacton.

### 3. Sitzung, Dienstag, den 22. September, nachmittags.

R. Anschütz - Bonn: „Über die Konstitution leicht Anhydride bildender Dicarbonsäuren“. Anschütz stellt die Eigenschaften einiger leicht Anhydride bildenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit der Kohlensäure in Parallelle, da sie wie diese, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, leicht  $H_2O$  abspalten. Er findet eine weitere Analogie in dem Verhalten der Ammoniumsalze der aus ihnen dar-

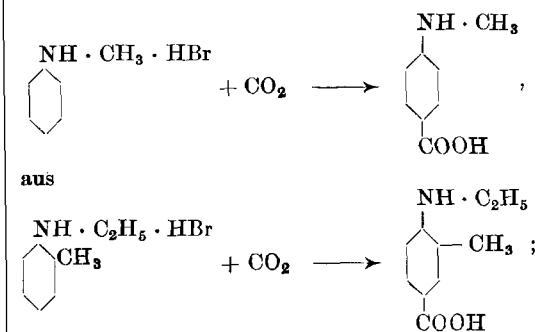
scheinen die Acide der  $\alpha$ -Oxysäuren in  $N_2$ , Isocyan-  
säure und Aldehyde, die Acide der  $\gamma$ -Oxysäuren aber in  
Stickstoffwasserstoff und Lactone zerlegt zu werden.

Redner schließt dies aus den Ergebnissen der Versuche von Curtius und dessen Schülern, sowie auch aus eigenen Versuchen. Curtius und Müller (Berl. Berichte 34, 2794) fanden z. B. daß Mandelsäureacid mit Alkohol, Benzaldehyd und Allophansäureester liefert. Redner erklärt dies an Hand obigen Zerfallschemas der Acide folgendermaßen:

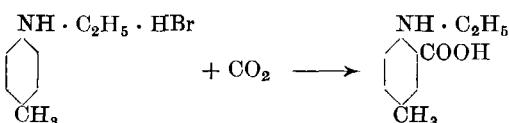


Wie die Pyrocinchonsäure verhielten sich die Citracon-, Bromcitracon-, Maleinsäure usw.

J. Houben - Berlin: „Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf aromatische Amine.“ Houben versuchte, die Kolbe'sche Salicylsäuresynthese auf aromatische Amine zu übertragen. Aniliniumatrium und Acetanilidnatrium lieferten bei der Behandlung mit  $\text{CO}_2$  keine Anthranilsäure. Bei Einwirkung von Grignard schem Reagens ( $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ) auf Anilin erhielt er neben  $\text{CH}_4$  ein Zwischenprodukt  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHMgJ}$ , welches mit  $\text{CO}_2$  in geringer Ausbeute Anthranilsäure lieferte. Er ging nun dazu über, die halogenwasserstoffsäuren Salze der alkylierten Aniline mit  $\text{CO}_2$  zu erhitzen, und erhielt so z. B. aus



bei besetzter Parastellung:



Die Ausbeuten betrugen bis zu 50%.

**Diskussion:** In der Diskussion wird eingeworfen, daß beim Erhitzen der halogenwasserstoffsauren Salze der alkylierten Aniline partielle Entalkylierung und Bildung quaternärer Basen eintreten müsse und schwerlich ein glatter Reaktionsverlauf erwartet werden könne.

H. Reitter-Köln: „*Versuche zur Darstellung organischer Orthosäureester.*“ H. Reitter und Edgar Herz<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß man zur Darstellung von Ketonacetalen die Claisen'sche Methode: Kondensation von Keton und nascierendem Orthoameisenester (= Formimidooätherchlorhydrat + Alkohol) dahin abändern kann, daß man an Stelle der Blausäure das homologe Acetonitril oder Phenylacetonitril verwendet. Gelegentlich dieser Versuche gelang es auch, Orthoessigester und Orthopropionester aus den zugehörigen Nitrilen zu gewinnen. Der Vortragende ist seither mit Versuchen beschäftigt, welche die Darstellung des

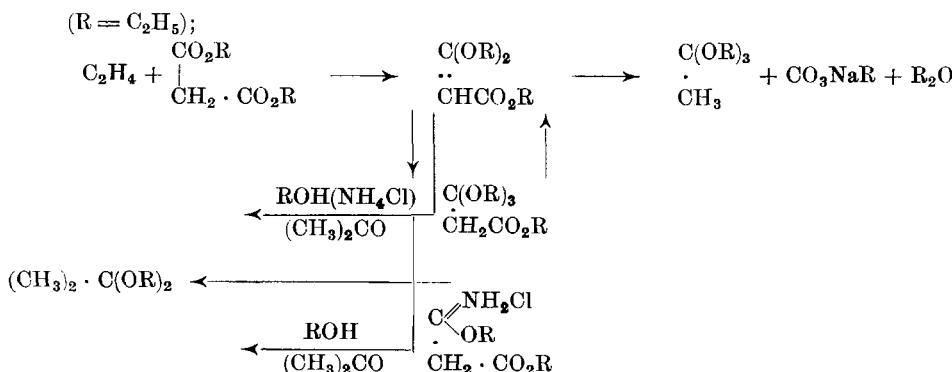
Orthoesters der Dicarbonsäuren aus den Nitrenen zum Ziel haben. In Gemeinschaft mit A. Weindel<sup>12)</sup> erhielt er aus Cyanessigester anstatt des erwarteten Halborthomalonesters den um 1 Mol. Alkohol ärmeren  $\beta$ -Diäthoxyakrylester.

Nach den neueren Untersuchungen lässt sich dieser Ester durch Erhitzen u. gew. Druck zersetzen in Äthylen und Malonester. Mit wenig Natrium-äthylat in alkoholischer Lösung gekocht, addiert er Alkohol und geht in den Halborthomalonester (Kp. 14 116°) über, der bei gew. Druck destilliert, zum Teil wieder Alkohol abspaltet und in den ungesättigten Ester zurückgeht.

Mit Natriumäthylatlösung (1 Mol.) gekocht, spaltet der  $\beta$ -Diäthoxyakrylester die Carboxäthylgruppe ab, und es entstehen Orthoessigester, Äthyläther und Natriumäthylcarbonat.

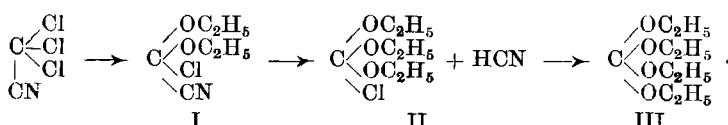
Der Halborthomalonester reagiert mit Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff, gibt mit Wasser bei Zimmertemperatur den Ester der zweibasischen Malonsäure und acetalisiert Aceton sowohl frei als auch nascierend zu dem Claisen-schen Orthoäther, im ersten Zustand mit, im letzteren ohne Katalysator (Salmiak, Claisen<sup>3</sup>).

Diese Reaktionen werden durch folgendes Schema wiedergegeben:



A. Weindel-Köln: „Über Orthokohlen- und Orthochlorkohlensäureäthylester.“ Weindel berichtet über Versuche zur Darstellung des Orthooxalesters aus Cyan und Trichloracetonitril. Be-

handelte man letzteres nach Pinner mit Alkohol und HCl, so entstand nicht der Imidoäther, sondern Trichloracetamidnatriumäthylat. Dagegen lieferte sukzessive



Es wurde also in letzter Phase nicht der gewünschte Orthooxalester, sondern Chlororthokohlensäureester und Orthokohlensäureester erhalten.

A. Schall-Leipzig: *Zum Nachweis ultravioletter Strahlen*. Bei der Bedeutung der ultravioletten Strahlen für die neueren Forschungsgebiete fand eine einfache Methode des Verfassers zum Nachweis ultravioletter Lichtstrahlen lebhaftes Interesse. Er benutzt die von ihm aufgefundene Eigenschaft des Paraphenyldiaminhydrats, im

ultravioletten Licht sich zu bläuen, für die Herstellung eines Reagenspapiers. Dieses ist gegen direktes Sonnenlicht völlig indifferent. Er konnte so auf überzeugende Weise die Durchlässigkeit des Quarzes für ultraviolettes Licht (Blaufärbung des Papiers) im Gegensatz zur Undurchlässigkeit des Glases, welches die damit bedeckten Flächen weiß ließ, darstellen.

Diskussion: Kehrmann gibt an, daß

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 40, 3020 (1907).

<sup>2)</sup> Berl. Berichte **40**, 3358 (1907).

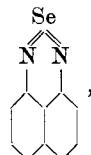
<sup>3)</sup> Berl. Berichte 40, 3903 (1907).

es sich bei dem hier gebildeten blauen Farbstoff wahrscheinlich um chinitrolartige Körper handelt.

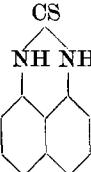
H. Ziegler-Wintherthur: „Über die wichtigsten Strukturverhältnisse der Materie und deren notwendigste Beziehungen“, entwickelte in seinem Vortrage philosophische Anschauungen über die Konstitution der Materie, die vom größten Teil der Chemiker zurzeit wohl noch nicht geteilt werden können. Interessanter stellte er diese in einer Broschüre zur Verfügung.

4. Sitzung, Mittwoch, den 23. September,  
vormittags.

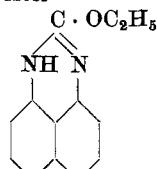
F. Sachs-Berlin: „Neue Ringschlüsse in der Naphthalinreihe.“ Nach kurzem Überblick über die neuen Kupenfarbstoffe der Anthracenreihe berichtet Verf. über die von ihm in der Naphthalinreihe durchgeführten Versuche zur Bildung cyclischer Derivate des 1,8-Naphthylendianims. So gab selenige Säure:



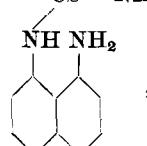
$\text{CO}_2$  reagierte nicht, dagegen ergab  $\text{CS}_2$



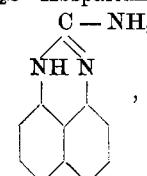
Orthokohlensäureester



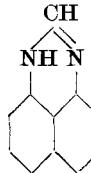
Rhodanwasserstoffsäure primär  
 $\text{CS} - \text{NH}_2$



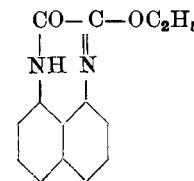
daraus unter  $\text{H}_2\text{S}$  · Abspaltung und Ringschluß



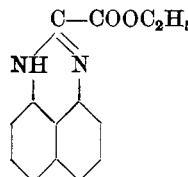
Ameisensäure einen Perimidin genannten gelben Körper



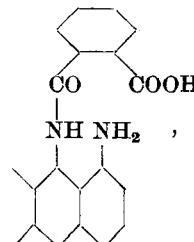
Mit Oxalester entsteht ein roter Körper, der schon früher von de Aguiar dargestellt und von Meyer und Müller fälschlich als



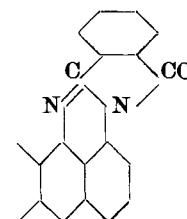
aufgefaßt wurde. Da er sich durch Verseifung und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung jedoch in das Perimidin überführen läßt, muß ihm folgende Konstitution zugeschrieben werden:



Mit Phthalsäure bildet sich zunächst



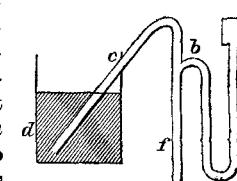
daraus unter Ringschluß unter Abspaltung von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  das orange gefärbte:



Maleinsäure reagiert sogar unter Explosion. Überhaupt verhält es sich wie ein o-Diamin par excellence. Es zeigt in allen diesen Versuchen Naphthylendiamin ganz das Verhalten von o-Diaminen in verstärktem Maßstabe.

Diskussion: In der Diskussion frägt Bernthsen-Ludwigshafen an, ob diese Körper als Farbstoffe verwendbar sind. Vortragender bemerkt, daß das Phthalsäurederivat infolge seiner Unlöslichkeit in Hydrosulfit auf die vegetabilische Faser nicht aufzieht, als Sulfosäure dagegen Wolle orange färbt.

C. Hohmann-Leipzig: *Selbsttätiger Apparat zur Gasanalyse*, demonstriert eine überaus einfache, sinnreiche Konstruktion eines selbstsaugenden Hebers. Gießt man durch Trichterrohr *a* eine Flüssigkeit ein, so füllt sich das System bis



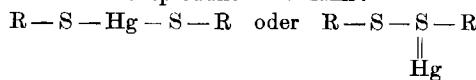
unterhalb des Überlaufschenkels *b*. Bei weiterem Zusatz von Flüssigkeit wird der zweite Heber *c* angesaugt, wodurch die Flüssigkeit aus dem Gefäß *d* durch die Röhre *f* vollständig abläuft. Der Vortr. zeigt noch zwei handliche Konstruktionen nach dem obigen Prinzip.

In der Gasanalyse läßt sich der Apparat leicht zum automatischen Betrieb eines Orsat verwenden.

F. von Konek - Nováll - Budapest: „Über direkte Addition von Quecksilber durch organische Bisulfide.“ Die Alkaloiden der Chinin- und Strychninreihe, welche S lose gebunden enthalten, sollten die wertvollen unter Abschwächung der giftigen Eigenschaften zeigen. Es ist nicht gelungen, derartige Derivate durch Einwirkung von Chlor-schwefel auf die Alkaloiden zu erhalten. Das von anderer Seite mit Hilfe von  $P_2S_5$  dargestellte Thio-chinin ist eine gänzlich andere Verbindung, da nach Ansicht des Vortragenden bei der energischen Reaktion die innere Struktur verändert ist.

Bei seinen Untersuchungen auf das Antipyrin übergehend, gelang es ihm, ein Mono- und ein Dithiobisantipyrin als schöne krystallisierende Verbindung zu erhalten, deren Konstitution durch Überführung in bekannte Nitroantipyrine nachgewiesen wurde. Die physiologische Wirkung des Antipyrrins war in den neuen Derivaten wider Erwarten sehr abgeschwächt.

Als Konstitutionsformeln kommen in Betracht:  $R.S = S.R$  oder  $R_2 = S = S$ , worin  $R$  den Antipyrinrest bedeutet. Beim Schütteln des Dithio-bis-antipyrins in  $CHCl_3$ -Lösung mit Hg trat keine S-Abspaltung ein. Es wurde vielmehr unter Addition von 1 Hg eine krystallisierte Verbindung  $C_{22}H_{22}N_4C_2S_2Hg$  erhalten; die Hg-Mercaptid oder bloßes Additionsprodukt sein kann:



Alle anderen untersuchten Bisulfide gaben beim Schütteln mit Hg in  $CHCl_3$ -Lösung nur geringe Niederschläge von  $HgS$ , die durch Verunreinigung der Bisulfide hervorgerufen wurden. In keinem Fall erfolgte eine Anlagerung von Hg wie bei Dithio-bis-antipyrin.

#### Abteilung Va.

#### Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

2. Sitzung, Dienstag, den 22. September, vormittags.

#### P. Beck-Köln-Ehrenfeld: Deckkraft von Farben.

Bei der Beurteilung von Deckfarben macht sich in der Praxis das Fehlen von Normalien für die Deckkraft (Deckfähigkeit), die Haltbarkeit, die Haftintensität und den Ölgehalt von Anstrichfarben unangenehm bemerkbar. Verf. gibt Fingerzeige, wie diese Momente praktisch bestimmt werden könnten:

Die Haltbarkeit kann nur durch praktische Anstrichversuche ermittelt werden, wobei sich zeigt, daß z. B. Bleiweiß wesentlich haltbarer wie Zinkweiß ist, da nur ersteres mit dem Öl der Farbe eine Bleiseife bildet, Zinkweiß dagegen keine Verbindung mit Öl eingeht.

Versuche, auf physikalischer Weise mit Hilfe von Gewichten die relative Haftintensität zu bestimmen, schlugen fehl.

Die Deckfähigkeit ist umgekehrt proportional der Dicke der Schicht. Verf. führt einen einfachen, sinnreich konstruierten Apparat vor, dessen Wesen darin besteht, daß auf einer Glasscheibe von genau bestimmtem Ausmaß eine Farbschicht von genau bestimmbarer Dicke durchaus gleichmäßig aufgetragen wird. Man ermittelt so die Dicke der Schicht, welche das Licht einer darunter befindlichen Glühlampe eben noch durchläßt.

3. Sitzung, Dienstag, den 22. September, nachmittags.

B. C. Nielerstadt - Hamburg: „Über Bananen“. Bereits vor 20 Jahren wurden Bananen im getrockneten, geschälten Zustände in Deutschland in den Handel gebracht und empfohlen, solche, mit Wein und Gewürz gekocht, zu genießen. Diese Importe kamen auch namentlich von den Südseeinseln. Jedoch haben die empfohlenen Zubereitungen wenig Anklang gefunden, vielmehr werden die Bananen meistens grün auf den Markt gebracht, und dann reifen sie schnell nach, welches auch jetzt überall Geltung findet. Längere Transporte, wie von den deutschen Samoainseln, vertragen sie nicht, weshalb namentlich die canarischen Inseln und Teneriffa die schmackhaften Früchte uns liefern.

Seit zwei Jahren sind größere Importe auch von Jamaika in den Handel gekommen; es beträgt die Einfuhr in Deutschland, besonders über Hamburg, bereits im letzten Jahre über 100 000 Bushel. Dieselben zeichnen sich durch Weichheit, süßen Geschmack und Wohlbekümmerlichkeit aus, auch gestaltet die Größe und der Preis vollauf eine Konkurrenz mit sonstigen Herkünften.

Die grünen Bananen ergaben im frischen Zustande

107,00 g	Gesamtgewicht
34,10 g	Außenschale
72,90 g	Innenteile mit Fruchtkernen.
18,94%	Gesamtzucker
11,68%	Rohrzucker
7,26%	Frucht- und Traubenzucker
5,22%	Stärke
1,35%	Stickstoffsubstanz
0,11%	Fett
0,27%	freie Äpfelsäure
1,01%	mineralische Bestandteile
72,16%	Wasser
0,94%	Faserstoff
100,00%	

Die gelbe Qualität, von Jamaika importiert, ergab:

125,00 g	Gesamtgewicht
32,40 g	Außenschale
92,60 g	Innenteile mit Fruchtkernen
17,750%	Gesamtzucker
10,490%	Rohrzucker
7,260%	Frucht- und Traubenzucker
6,142%	Stärke
0,170%	Fett
0,248%	freie Äpfelsäure
0,920%	mineralische Bestandteile
71,920%	Wasser
1,200%	Faserstoff
1,650%	Stickstoffsubstanz
100,000%	

Der in diesen Früchten nachgewiesene Zuckerstoff spielt in der menschlichen Ernährung eine wichtigere Rolle, als sonst angenommen ist. Es bildet sich aus den Muskeln der Glykogengehalt, welcher als Aufbewahrungsmagazin für Kraftäußerungen zu betrachten ist. Die Verwandlung von Zuckerstoff in Körperfett wurde experimentell nachgewiesen. Im sportlichen Leben und auch bei militärischen Übungen hat sich, nach Oberstabsarzt Leistikow und anderen, nach Zuckergenuß eine leichtere Überwindung anstrengender Übungen erwiesen.

B. C. Niederstadt - Hamburg: „Über Taxe von Metalluntersuchungen“. Vielfach sind bisher Taxen über Nahrungs- und Genußmittel aufgestellt worden, es gilt fast immer die von den Versammlungen der Nahrungsmittelchemiker her bekannte Taxe, welche ausführlich die Taxe für einzelne Bestimmungen festsetzt.

Anders verhält es sich mit der Berechnung von Metalluntersuchungen, darin wurde bisher wenig geleistet. Daher möchte hiermit solche Aufstellung gemacht werden, welche bereits für Hamburg Geltung hat, und deren Ansätze zur Begutachtung mehreren Bezirksvereinen des Vereins deutscher Chemiker vorgelegt wurden und deren Billigung gefunden haben.

Taxe, welche in Hamburg Geltung hat:

	M	M
Kupfer . . . . .	10	Phosphor in Roh-,
Mangan . . . . .	8-10	Schmiedeeisen u.
Eisen . . . . .	6	Stahl . . . . .
Blei . . . . .	8	do. in Legierungen
Zinn . . . . .	9	Schwefel in Roh- u.
Zink . . . . .	10	Schmiedeeisen .
Antimon . . . . .	10	Kalium in Erzen u.
Arsen . . . . .	10	Silicaten . . . . .
Wismut . . . . .	12	Kohlenstoff in Roh- u. Schmiedeeisen
Chrom . . . . .	15	Eisen in Silicaten u.
do. in Erzen u. Stahl	25	Schlacken . . . .
Uran . . . . .	20	Mangan in Roheisen u. Stahl . . . . .
Trennung v. Vanadin	30	Braunstein-Wertbestimmung m. Oxalsäure . . . . .
Wolfram in Erzen .	20	do. auf Wasser . . .
Molybdän in Erzen.	15	Graphit in Roheisen
do. in Stahl . . . .	25	Stickstoff i. Kohlen
Nickel und Kobalt.	25	do. in Koks . . . . .
Nickel allein. . . .	18	Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff in Koks . . . . .
Kobalt allein . . .	18	Wasser in Kohlen.
Kieseläsäure als Rückstand . . . . .	4	do. in Koks . . . . .
do. rein . . . . .	10	Asche in Kohlen . .
Titan . . . . .	20-25	
Kalk, titrimetrisch	4	
„ gew.-analyt. . .	10	
Magnesiumsilicat. .	9	
Aluminium i. Erzen.	6	

Keineswegs würde es der zeitraubenden Arbeit entsprechen, solche Ansätze zur Richtschnur zu nehmen, wie die Rheinprovinz sie haben soll, wo 3 M für die quantitative Bestimmung eines Körpers gerechnet wird. Es haben sich die Zeitverhältnisse außerordentlich verändert, die gewöhnlichsten Arbeitslöhne sind ins ungewöhnliche gestiegen. Unbedingt ist einem Fache mit wissenschaftlicher Ausbildung auch darin Rechnung zu tragen. Möge also die Konsequenz gezogen werden.

#### 4. Sitzung, Mittwoch, den 23. September, nachmittags.

G. Krüger - Krefeld: „In Wasser lösliche Kohlenwasserstoffe und deren Verwendung in der Technik, insbesondere Tetrapol“. Man war schon seit langem in der Lage, Fette und Öle wasserlöslich zu machen und benutzte sie, je nach den zu ihrer Herstellung verwandten Ausgangsmaterialien entweder als Bohröl oder als Straßenbesprühungsmittel, zumal aber auch in der Textil- und Lederindustrie als weichmachende und Fettungsmittel. Die Industrie der wasserlöslichen Öle und besonders auch der sogen. Wollschmelzen hat infolgedessen heute einen weiten Umfang gewonnen. In diesen Ölen liegt der Fettstoff aber meist nur in fein emulgiert Form vor, während tatsächlich wasserlöslich eigentlich nur die türkischrotlartigen Körper sind, die ja auch als Fettungsmittel Verwendung finden und, wenigstens für den Verbraucher, auch zur Klasse der wasserlöslichen Öle gehören.

Wasserlösliche, spezifische Fettlösungsmitte standen aber bis vor kurzem nicht zur Verfügung. Man war vielmehr für die Zwecke der Fettlösung in wässrigem Zustande auf die Verwendung von Seifen und seifenartigen Produkten angewiesen. Sulfonierte Fette und Öle, also zumal Türkischrotöle, haben nun die Fähigkeit, nicht nur andere Öle in sich aufzunehmen und so in eine wasserlösliche Form überzuführen, sondern sie verbinden sich auch mit Kohlenwasserstoffen und mit den in ihren Eigenschaften als Fettlösungsmitte den Kohlenwasserstoffen sehr nahestehenden halogenhaltigen Produkten wie Tetrachlorkohlenstoff, Acetylentetrachlorid, Trichloräthylen usf. Eine derartige Kombination von sulfonierte Öl und Kohlenwasserstoff (D. R. P. 169 930) ist aber klar wasserlöslich. Das Fettlösungsmitte behält dabei seine charakteristischen Eigenschaften.

Das erste derartige Entfettungsmittel, das auf den Markt kam, das Tetrapol der Krefelder Seifenfabrik Stockhausen & Traiser, Krefeld, benutzte aber als Grundlage außer Tetrachlorkohlenstoff nicht Türkischrotöl, sondern die seit langem in der Textilindustrie wegen ihrer besonderen Eigenschaften geschätzte Monopolseife, welche allerdings gleichfalls aus Ricinusöl und Schwefelsäure, aber nach einem besonderen patentierten Verfahren (D. R. P. 113 433) hergestellt wird. Dieses eigenartige Produkt hat die Eigenschaft, beständig zu sein gegen hartes Wasser und gegen verd. Säuren. Zwei wesentliche Eigenschaften, die dem aus ihm hergestellten Fettlösungsmitte erhalten geblieben sind. Andere Mittel, gewonnen aus Ricinus- oder Oleinseifen, haben diese Fähigkeit nicht.

Angewandt können solche wasserlösliche Kohlenwasserstoffe überall da werden, wo es sich um eine Entfettung in wässriger Lösung handelt. Sie finden deshalb ausgedehnte Verwendung auf dem Gebiete der Textil- und Lederindustrie, für die Zwecke chemischer Reinigung, in Dampfwaschanstalten und im Haushalte. Man ist mit ihnen in den meisten Fällen in der Lage, die bisher benutzten Seifen zu ersetzen und so deren

Nachteile in der Verwendung zu vermeiden. Der **Hauptwert** solcher wasserlöslicher Produkte wie Tetrapol besteht nämlich darin, daß die damit behandelten Materialien aufs höchste geschont werden, sowohl hinsichtlich Festigkeit wie Farbe, und daß sie ein einfaches und rationelles Arbeiten ermöglichen.

In der kurzen Zeit ihres Bestehens sind die wasserlöslichen Kohlenwasserstoffe bereits zu einem wertvollen, unentbehrlichen Hilfsmittel verschiedenster Industrien geworden.

#### Abteilung V b.

#### Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

2. Sitzung, Dienstag, den 22. September,  
vormittags.

**A. Stutzer - Königsberg:** „*Erfahrungen über die Verwendung von Calciumcyanamid* (sogen. Kalkstickstoff) zur Düngung der Felder“. Die Verwendung des Calciumcyanamids ( $\text{CaCN}_2$ ), welches aus den Rohstoffen Kalk, Kohle und dem Stickstoff der Luft mit Hilfe des elektrischen Stroms hergestellt wird, verdient volle Beachtung. Faßt man die Erfahrungen der letzten Jahre, welche man in der Praxis mit diesem Stoff macht, kurz zusammen, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Für Roggen und Weizen haben mäßige Gaben von Kalkstickstoff ganz vortrefflich sich bewährt, wenn man diesen gegen Ende Februar auf die Pflanzen streut. Eine viel schlechtere Ausnutzung erzielt man dadurch, wenn man bereits im vorhergehenden Herbst den Dünger in den Boden brachte.

Eine reichliche Erhöhung der Körnererträge wird durch Kalkstickstoff bei Hafer erzielt, es sind die Mehrerträge ungefähr eben so hoch, wie nach Gebrauch einer gleichen Menge von Stickstoff in Form von Chilesalpeter. Bei allen Gewächsen, deren Samen im Frühjahr ausgestreut werden, soll der Kalkstickstoff mindestens 8 Tage vor der Saat in den Boden gebracht sein. Er kann nicht unmittelbar von den Pflanzen als Nahrung verwertet werden, sondern er muß eine Umsetzung erfahren. Zunächst tritt im Boden das Element Ca aus, es bildet sich durch vorhandene Kohlensäure Calciumcarbonat und andererseits Cyanamid, ein PflanzenGift, das aber recht schnell durch die Tätigkeit von Bakterien in Ammoniumcarbonat verwandelt wird, also in einen für die Pflanzen vortrefflichen Nährstoff. Um die Wirkung des Cyanamids auf die keimenden Pflanzen zu hindern, genügt es, den Kalkstickstoff 8 Tage vor der Saat auszustreuen, dann ist bei beginnender Keimung aus dem Cyanamid Ammoniumcarbonat gebildet.

Weniger gut hat bisher der Kalkstickstoff bei Sommergerste und bei Rüben sich bewährt, dagegen recht gut bei Kartoffeln. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, daß wir im Kalkstickstoff ein ganz vortreffliches, wenn auch nicht unter allen Umständen anwendbares Düngemittel besitzen, es steht den in verschiedenen Ländern Europas bestehenden oder im Bau begriffenen Fabriken, welche den atmosphärischen Stickstoff an Kalk und an Kohlenstoff binden, eine gute Zukunft bevor.

**P. Ehrenberg - Breslau:** „*Die Kolloide des Ackerbodens*“. Allgemeines und Wirkungen auf die physikalischen Bodeneigenschaften. Nach einigen allgemeinen Ausführungen über die Theorie der Kolloide wendet sich der Vortr. den Bodenkolloiden zu, die er folgendermaßen einteilt:

1. unechte Kolloide: Bakterienmasse, Organismenschleime, Humusstoffe, Tonsubstanz;

2. echte Kolloide: kolloidale Kieselsäure, kolloidales Eisen- und Aluminiumhydroxyd;

3. Suspensionen: Tonteilchen, Humusteilchen, Bakterien, feinste Sande.

Bezüglich der Wirkung der Kolloide im Boden ist besonders der Koagulationsvorgang, dann aber auch anderweitige Eigenschaften derselben, so die Fähigkeit zu kleben, die Adsorptionsfähigkeit u. dgl. zu nennen.

Was die Kolloidwirkungen auf die physikalischen Bodeneigenschaften anbelangt, so tritt diese schon bei der Wirkung des Reagens auf den Boden hervor, indem nach Auswaschung der Kalksalze aus den oberflächlichen Erdschichten die in denselben Krümel bildenden und erhaltenden Momente durch Solbildung der Bodenkolloide in Fortfall kommen, und demnach das sich nach starken Niederschlägen auf kolloidreichen Böden einstellende Verschlämmen des Bodens zu erklären ist.

Durch Koagulation der Bodenkolloide durch niedere Temperaturen, in Zusammenhang mit der auseinanderreibenden Wirkung des beim Gefrieren sich ausdehnenden Wassers, nach anderer Ansicht auch besonders durch verklebende Wirkung der Bodenkolloide ist die so vorteilhafte Wirkung des Frostes auf schweren, in ungünstiger physikalischer Beschaffenheit befindlichen Boden zu erklären.

Auch Wärme und Austrocknen des Bodens wirken durch Beeinflussung der Bodenkolloide zunächst für die landwirtschaftliche Nutzung günstig. Im Übermaß kann leicht ein Schaden dadurch bedingt werden, daß die sehr stark austrocknenden Kolloide an ihrer Oberfläche Luft adsorbieren und nun nur schwer sich wieder befeuchten lassen. Derartige Vorgänge sind in der landwirtschaftlichen Praxis besonders bei Moorböden bekannt und gefürchtet, aber auch anderen Orts als sogen. „Toteggen“ des Bodens bekannt.

Nach Erwähnung der Einwirkung von Sand bei mischen zu kolloidreichen Böden, die ebenfalls vom Standpunkte der Kolloidchemie betrachtet werden kann, wendet sich Vortr. den Einflüssen von dem Boden einverleibten Chemikalien auf die Bodenkolloide und der dadurch bedingten Veränderung der physikalischen Bodeneigenschaften zu. —

In Betracht kommt hier insbesondere der Einfluß von Alkalialzen, wie er sich vor allem bei durch Meerwasser überflutet gewesenem Lande kennzeichnet. Entsprechend der Beobachtung, daß der große Schaden erst mit fortschreitender Wieder-auswaschung der Meeressalze eintritt, ist anzunehmen, daß zunächst Umsetzung der Salze mit denen des Bodens unter Auswaschung der Kalksalze anzunehmen ist, worauf dann mit fortschreitender

Beseitigung auch der Alkalosalze die Krümelstruktur des Bodens, wieder infolge von Solbildung durch die Bodenkolloide, verschwindet, und sich typische Einzelkornstruktur einstellt. Daß als alleiniges Heilmittel in der Praxis der Frost bekannt ist, spricht noch mehr für die Bedeutung der Kolloidsubstanzen hierbei.

Umgekehrt wie die Alkalosalze wirken die Kalkverbindungen, die als mit zweiwertigen positiven Ionen versehen besonderen Einfluß auf die Fällung der im wesentlichen negativ geladenen Bodenkolloide besitzen müssen. Es ist also eine der wie bekannt sehr mannigfaltigen Kalkwirkungen auch starke Beeinflussung der Bodenkolloide anzuerkennen.

Bei der physiologischen Salzwirkung werden endlich Salze durch den Aufnahmevergäng der lebenden Pflanzen derart zerlegt, daß in der Bodenlösung eine bestimmte, z. B. alkalische Reaktion eintritt, wie z. B. bei dem bekanntesten Düngesalz, dem Chilesalpeter. Es ist die Folge, daß durch die Menge der, wie bekannt, auf negative Kolloide stark fortbildend wirkenden OH<sup>-</sup>-Ionen eine Lösung der Bodenkrümel unter durchaus ungünstiger Beeinflussung der physikalischen Beschaffenheit der Erde bedingt wird, die denn auch tatsächlich sich leicht nach stärkeren Chilesalpetergaben unangenehm bemerkbar macht.

Von Bedeutung sind schließlich auch biologische Einwirkungen. Die durch den Atmungsprozeß höherer Pflanzen bzw. ihrer Wurzeln in den Boden ausgeschiedene Kohlensäure, die von Bakterien und anderen Kleinlebewesen gebildete Kohlensäure, Salpetersäure und die mannigfaltigen, ihnen ebenfalls die Entstehung verdankenden organischen Säuren müssen vielfach stark beeinflussend und, soweit es sich um Säuren mit einwertigen Ionen handelt, durch Überwiegen der Wirkung des H<sup>+</sup>-Ions fällend auf die meisten Bodenkolloide wirken. Dagegen wird bei höherer Wertigkeit des Säureions, wie dies z. B. bei Citronensäure der Fall sein würde, eine Solbildung bei Negativ geladenen Kolloiden, und demgemäß Schädigung der physikalischen Bodenbeschaffenheit zu erwarten sein.

Zum Schluß wird noch der ebenfalls vom Standpunkt der Kolloidchemie zu betrachtenden Wirkungen von Atherr und Schewelkohlenstoff auf den physikalischen Zustand von Ackererde, und der die Neubildung von Bodenkolloide begünstigenden Umstände, wie Düngung mit organischen Massen, gedacht.

O. Kellner-Leipzig: „Über die Bedeutung der nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen für die Ernährung der Wiederkäuer“. Wenn man von den Arbeiten absieht, die einer kritischen Betrachtung nicht standgehalten haben, so sind aus den Untersuchungen über die Wirkung der nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen auf die Stickstoffversorgung der Tiere etwa folgende Schlüsse zu ziehen: Die Spaltungsprodukte, die bei dem vollständigen Abbau des Eiweißes durch Fermente erhalten werden, sind, in ihrer Gesamtheit verfüttet, imstande, das Nahrungseiweiß in jeder Beziehung, auch bei der Fleischbildung zu ersetzen. Einzelne Spaltungsprodukte verhalten sich bei den verschiedenen Tiergattungen nicht gleich. Dem Asparagin z. B.

kommt bei den carnivoren und omnivoren Tieren eine positive Wirkung auf die Stickstoffernährung nicht zu; dieser Stoff verhält sich hier entweder indifferent oder steigert den Eiweißverbrauch. Auch beim Kaninchen erwiesen sich die nichteiweißartigen Stickstoffsubstanzen der Rüben und der Kartoffeln sehr minderwertig und waren nicht geeignet, den Hungerbedarf an Eiweiß zu ersetzen. Beim Wiederkäuer dagegen zeigte sich, daß Asparagin oder Ammoniumacetat, einem eiweißarmen, aber kohlehydratreichen Futter zugelegt, eine Steigerung des Fleischanteiles zur Folge haben. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten der Wiederkäuer gab zuerst N. Zuntz; er machte darauf aufmerksam, daß die sehr große Zahl von Bakterien, die sich im Futterbrei der Wiederkäuer mehr als bei anderen Tiergattungen entwickeln, hier eine Rolle spielen, indem sie möglicherweise bei Anwesenheit von Asparagin und anderer leichtlöslicher Stickstoffnahrung vorzugsweise diese assimilieren und das Nahrungseiweiß weniger stark angreifen. Den nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen käme hiernach also nur eine indirekte Wirkung der Art zu, daß sie Nahrungseiweiß vor der Assimilation durch Bakterien schützen und so indirekt einen größeren Teil desselben der Resorption durch das Tier zugänglich machen.

Der Vortr. hat diese Hypothese in einer längeren Versuchsreihe mit Lämmern geprüft. Die Tiere erhielten zu einer fast eiweißfreien Nahrung (Stroh, Stärkemehl und Zucker) eine Zulage von 10,68 g Stickstoff in der Form eines Gemisches von Asparagin und Ammoniumacetat. Bei diesem Futter verloren sie eine Zeitlang beträchtliche Mengen Stickstoff (Fleisch) von ihrem Körper, gelangten dann aber ins Gleichgewicht und gaben schließlich ebensoviel Stickstoff aus, wie sie einnahmen. Zu einem Stickstoffansatz (Fleischbildung) kam es aber während der 30tägigen Versuchsdauer nicht, obwohl das Futter sehr reichliche Mengen Kohlehydrat enthielt. In der Nahrung war hierbei nur 0,76 g verdaulicher (in Pepsinsalzsäure löslicher) Eiweißstickstoff vorhanden, eine Menge, die unter keinen Umständen ausreicht, den Eiweißbedarf eines Lammes von 44 kg Gewicht zu decken. Hier nach müssen die zugelegten nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen noch zur Stickstoffversorgung der Tiere beizutragen imstande sein, und zwar in noch anderer Richtung, als Zuntz annimmt. Sie müssen, wahrscheinlich nach einer Umwandlung im Verdauungsschlauche, wobei Bakterien vielleicht mitwirken, als Ersatz für Eiweiß gedient haben. Da es aber zu einer Neubildung von Fleisch bzw. Wolle nicht kam, so kann diese Umwandlung nur in sehr beschränktem Umfang stattgefunden haben, denn es reichen schon 2 g Eiweißstickstoff aus, um den Hungerbedarf eines Lammes vom angegebenen Gewicht zu decken.

Auch bei Stoffwechseluntersuchungen mit Milchkühen, die der Vortr. in Gemeinschaft mit A. Köhler mehrere Jahre ausgeführt hat, gelang es nicht, in der produzierten Milch mehr Stickstoff zu erhalten, als an Eiweißstickstoff aus dem Futter verdaulich, oder vom Körper zugeschossen wurde. Selbst wenn sehr große Mengen nichteiweißartiger Stickstoffverbindungen (bis zu 74 g Nichteiweißstickstoff mit 430 kg Lebendgewicht) im Futter vor-

handen waren, setzte der Körper noch Stickstoff zu, sobald es am wirklichen Eiweiß fehlte. Allerdings zeigte die Differenz zwischen Futter- und Koteiweiß keineswegs die Menge des wirklich verdauten Eiweißes an, weil ein großer Teil des nicht in Form von Eiweiß vorhandenen Stickstoffs des Futters (bis zu  $\frac{1}{3}$  und mehr) bei Wiederkäuern in Bakterieneiweiß verwandelt und ungenutzt im Kote ausgeschieden wird. In dieser Beziehung mußten daher die Deutung älterer Versuche dieser Art, die von verschiedener Seite, auch vom Vortr. ausgeführt worden sind, eine Modifikation erfahren.

Nach allem lehren die Versuche des Vortr., daß manche Stickstoffverbindungen nichteiweißartiger Natur beim Wiederkäuer einen beschränkten Einfluß auf die Stickstoffernährung ausüben, indem sie den Teil des Nahrungseiweißes, der zur bloßen Erhaltung dieser Tiere dient, in geringem Umfange vertreten können. Sie selbst können zur Fleisch- und Milchbildung nicht Verwendung finden, machen aber, einem gewöhnlichen Futter zugelegt, eine geringe, sonst der Erhaltung dienende Menge Eiweiß für Zwecke der Produktion verfügbar.

### 3. Sitzung, Dienstag, den 22. September, nachmittags.

A. Stutzer - Königsberg: „Untersuchungen über das Vorkommen des Lecithins in Pflanzen.“ Lecithin ist seit langer Zeit bekannt. Wir können es als ein Fett auffassen, bei dem die eine Fettsäuregruppe durch die stickstoffhaltige Cholinphosphorsäure ersetzt ist. In großer Menge kommt das Lecithin in den Nerven, im Gehirn, im Fett des Knochenmarks vor, es sind die neueren Untersuchungen von Glikin von Interesse über die Beziehungen der Menge des im Fett des Knochenmarks nachgewiesenen Lecithins zu gewissen Lebensfunktionen des Kindes, des jungen Hundes, Kalbes, Schafes und der Vögel, die in der „Biochemischen Zeitschrift“ mitgeteilt wurden. In der gleichen Zeitschrift finden wir Arbeiten von Keys über Schlangengift. Beim Biß der Schlangen wird eine nicht näher bekannte organische Verbindung, Cobra genannt, abgesondert, die an und für sich unschädlich ist, aber im Körper des Menschen in ein hämolytisch wirkendes Toxolecithid sich verwandelt, indem es mit dem Lecithin des Blutes eine Verbindung eingeht. Jedenfalls haben die neueren Forschungen über Lecithin ein weitgehendes physiologisches Interesse, man stellt sich hier die Aufgabe, über das Vorkommen von Lecithin in Pflanzen nähere Untersuchungen auszuführen, in der Annahme, daß dieser Stoff aus den Pflanzen in den Körper der Menschen und der Tiere durch die Nahrung eintritt. Mit diesen Untersuchungen hat sich insbesonders ein Schüler des Vortr., H. Vageler, in letzter Zeit beschäftigt, der später ausführlich darüber berichten wird. Die Pflanzen haben einen recht wechselnden Gehalt an Lecithin, es besitzen aber auch bei der gleichen Pflanze die einzelnen Teile derselben in verschiedenen Vegetationsperioden ungleiche Mengen, da die Pflanze diesen Stoff ebenfalls zu gewissen physiologischen Leistungen gebraucht.

Von den bisher untersuchten Pflanzen hatte die Haferpflanze erheblich mehr Lecithin als der Roggen, und erstere weniger als die Lupine und

andere Leguminosen. In den einzelnen Teilen der Pflanze ist das Lecithin ungleich verteilt. Reicher daran sind im allgemeinen diejenigen Organe, in denen ein lebhafter Stoffwechsel stattfindet, jedoch nicht immer. Beispielsweise sind die Blumenblätter der Pflanzen arm an Lecithin, junge Laubblätter reich daran. Demgemäß findet man in den Blättern junger Pflanzen viel Lecithin. Dann kommt erst eine Periode, in der der Lecithingehalt zurücktritt, die Gerüstteile der Pflanzen sind nun im wesentlichen ausgebildet. Sobald aber die Blüte vorüber ist, die Ausbildung der Frucht fortschreitet, ist sowohl die absolute Menge des Lecithins in der Pflanze eine größere, wie auch die relative in den Teilen, die zur Ausbildung der Frucht dienen. In der Zeit, die ungefähr in der Mitte zwischen der Blüte und Fruchtreife liegt, findet ein fast plötzliches Ansteigen der Menge des Lecithins statt, wie wir bei der Haferpflanze und bei Lupinen, also bei zwei sehr verschiedenen Pflanzenarten nachweisen konnten.

Recht hoch fanden wir den Lecithingehalt in frischen Gemüsen, die zur menschlichen Ernährung dienen, wie frischen Schneidebohnen, Erbsen, Kopfsalat und dergl. mehr. Man weiß, daß derartige Gemüse nicht reich an den Nährstoffen: Eiweiß, Fett und Kohlehydraten sind, und sie doch einen hohen Wert für die Ernährung besitzen. Zum nicht geringen Teil dürfte dies auf das Lecithin zurückzuführen sein.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Glikin, Ernst Schulze und Sohle fand der Vortr., daß beim Trocknen von Gemüse oder anderen lecithinhaltigen Stoffen eine nicht unbedeutende Zersetzung des Lecithins stattfindet, und man dasselbe daher stets in der frischen, nicht getrockneten Substanz bestimmen muß. Das Lecithin ist durch Alkohol in Lösung zu bringen, der mindestens einen Gehalt von 90% hat.

**Diskussion:** Popp empfiehlt Mischung von 20% Chilesalpeter mit 80% Kalkstickstoff. Stutzer wünscht, daß die Fabrikanten ein möglichst staubfreies Material herstellen; bis jetzt sei das Stäuben sehr unangenehm empfunden.

P. Ehrenberg - Breslau: „Wirkungen des Zinks bei Vegetationsversuchen“. Das vielfach bei Vegetationsversuchen als Gefäßmaterial verwendete Zink kann in verschiedener Weise dabei eigene Wirkung zeigen und sogar unter Umständen einen die ursprünglichen Versuchsziele völlig störenden Einfluß geltend machen. Während man bisher wohl lediglich mit Reizwirkungen bei Vorhandensein geringer, Giftwirkungen bei Auftreten größerer Zinkmengen im Boden rechnete, wäre dazu zunächst auch noch das schon länger bekannte, aber kaum genügend gewürdigte Moment zu rechnen, daß auch Zinkverbindungen, wenn sie vom Boden absorbiert werden, auf dem Wege des Basenaustausches dabei doch zugleich andere Pflanzennährstoffe lösen.

Weiterhin aber wirkt, wie einige Versuche zeigten, Zinkmetall im Boden günstig auf Erde, die sehr mangelhafte physikalische Beschaffenheit zeigte. Es kann sich dies Vorkommnis vielleicht durch die Annahme einer Wirkung des zweiwertigen, positiven Zinkions auf die, wie bekannt, in der Regel negativ geladenen Bodenkolloide erklären lassen. Sie koagulieren unter dem Einfluß des Zinks, und

der Erdboden gelangt daher in den Zustand der Krümelstruktur.

Ein Einfluß des Zinks auf die Kleinlebewesen des Bodens wird ebenfalls in Betracht zu ziehen sein, wenn auch das bisher gesammelte Material zu sicheren Entscheidungen noch zu vermehren sein wird. Immerhin konnte in zwei Fällen — ein dritter blieb ohne Resultat — festgestellt werden, daß durch Zink im Boden höhere Ernten erzielt werden konnten. Nach Lage der Dinge ist es nicht unwahrscheinlich, daß es sich dabei um eine Schädigung der ammoniakfestlegenden Kleinlebewesen im Boden handelt, so daß das von diesen sonst beanspruchte Stickstoffmaterial nun den Pflanzen verfügbar wurde.

Als dritter Punkt ist zu erwähnen, daß nach reichhaltigem Versuchsmaterial festzustellen war, daß bei Verwendung von Ammoniakdüngung, in geringem Maße aber auch bei Düngung mit ammoniakbildenden Stoffen in Zinkgefäßen bei wenig absorptionskräftigem Boden erhebliche Pflanzenschädigungen auftreten. Sie fehlten, sobald Tongefäße mit Glaslüftungseinsätzen verwendet wurden, steigerten sich dagegen stark, wenn neue Zinkgefäße benutzt waren, oder wenn durch Sterilisation die Nitrifikationsorganismen des Bodens abgetötet waren.

Es ist auf eine Wechselwirkung zwischen Zink und Ammoniak und dadurch bedingte Pflanzenschädigung zu schließen. Sie kann einmal in der Bildung von Zink-Ammoniakverbindungen ihren Grund haben, indem die letztgenannten giftig wirken. Größer ist aber nach noch weiteren Versuchen, die übrigens fortgesetzt werden, die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um eine Wirkung von Zinkcarbonat oder metallischem Zink auf schwefelsaures Ammonium handelt, ähnlich der bekannten Umsetzung von kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Ammonium, wobei freies, ätzend auf die Pflanzenwurzel wirkendes Ammoniak gebildet wird.

Als Schluß ist aus allen diesen Beobachtungen für den mit Vegetationsversuchen beschäftigten Forscher die Mahnung zu ziehen, keinesfalls bei Versuchen über Ammoniakwirkung auf Pflanzen Zinkgefäße oder Lüftungseinsätze aus Zink zu verwenden, und auch überhaupt die hier besprochenen Wirkungen dieses Metalls nicht außer Auge zu lassen.

### Abteilung XIII.

#### Pharmazie und Pharmakognosie.

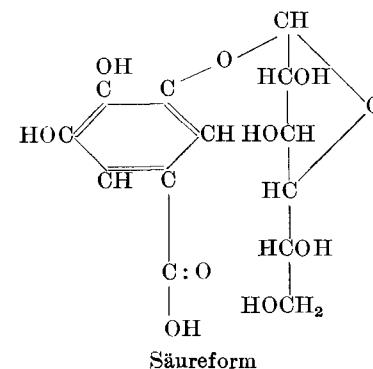
I. Sitzung, Montag, den 20. September,  
nachmittags.

K. Feist - Breslau: „Über das Tannin“. In dem längeren historischen Überblick bespricht der Vortr. die Arbeiten Deyoux (1793), Berzelius (1827), Pelouze, Liebig, Laroque, A. Strecker (1852, 1854). Letztgenannter Autor fand, daß man aus Tannin stets auch einen Zucker von den Eigenschaften der Glykose erhalten kann. Er berechnet für Tannin die Formel  $C_{27}H_{22}O_{17}$ . Er fand 15—22% Zucker, während die Theorie 29% forderte. Infolge dieser Untersuchungen wurde das Tannin als Glykosid angesehen, bis Schiff 1873 Digallussäure synthetisch darstellte, die in ihren Eigenschaften mit Tannin übereinstimmte. Die Verschiedenheit des

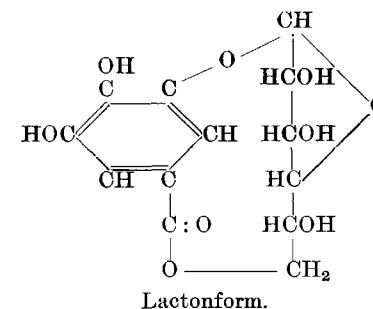
Schmelzpunkts von Digallussäure und Tannin wurde durch Verunreinigungen erklärt.

Die etwa 20 Jahre später erfolgte Beobachtung der optischen Aktivität des Tannins mit der Schiff'schen Formel in Einklang zu bringen bestrebten sich Decker und Nierenstein. Die Untersuchungen von Walden, Rosenheim und Schiedrowitz, Thomas, Kunz, Krause ließen das Handelstannin als Gemisch erkennen; die Trennung seiner Bestandteile scheiterte aber daran, daß dasselbe nicht in Krystallen zu erhalten war.

Da das Handelstannin noch immer nach dem Verfahren von Pelouze dargestellt wird, wobei ja auch Wasser, durch welches dasselbe gespalten wird, zur Verwendung kommt, wandte Feist zur Gewinnung des Untersuchungsmaterials folgendes Verfahren an. Türkische getrocknete und gepulverte Galläpfel wurden mit Chloroform und Benzol extrahiert, es gingen Harz, Chlorophyll und Fett über. Jetzt wurde wochenlang mit wasserfreiem Äther extrahiert und so ein Körper gewonnen, der Glykogallussäure benannt wurde. Ihr Schmelzpunkt ist  $233^\circ [a]_D = +10,6^\circ$  in 5% Acetonlösung. Molekulargew. 315. Von Tannin unterscheidet sie sich in ihren Reaktionen auch dadurch, daß sie weder Eiweiß, noch Alkaloidsalze fällt. Die Hydrolyse ergab etwa 50% Gallussäure und Glykose (nicht quantitativ). Glykogallussäure stellt also wahrscheinlich eine esterartige Verbindung der Komponenten dar, ihre Eigenschaften führen zu den Formeln



oder



Der Ort der Lactonbildung ist willkürlich gewählt. Die Glykogallussäure konnte auch aus Handelstannin gewonnen werden; an chinesischen Galläpfeln sind die Untersuchungen nicht abgeschlossen. Nach der Ätherextraktion der Galläpfel wurde aus diesen durch Aceton Tannin gewonnen,

jedoch nur amorph. Das Molekulargewicht des so gewonnenen Tannins von 115, das des Handelstannins schwankt zwischen 500 und 900, das optische Drehungsvermögen war +286°, das durch Aceton gewonnene Tannin also ziemlich einheitlich. Dieses Tannin wurde der Hydrolyse unterworfen und Gallussäure und ein Sirup, aus letzterem Glykose gewonnen. Es beruht demnach die optische Aktivität des Tannins wie der Glykogallussäure auf der Anwesenheit von Glykose. Da die Gallussäure verschieden schwer abgespalten wird, ist der Schluß auf verschiedenartige Bindung an Glykose gestattet. Es ist also möglich, daß das Tannin ein Lacton der Glykogallussäure oder auch freie Glykogallussäure mit zweiesterartig gebundenen Molekülen Gallussäure darstellt. Diese Auffassung läßt sich nicht unschwer mit den älteren Arbeiten Streckers, Liebig's, Pelouzes und Berzelius' in Einklang bringen und wird durch die neueren Beobachtungen von Herzog und Tscherny gestützt. Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den Resultaten Waldens. Vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus hält Feist die Glykogallussäure für das primäre Produkt, an welches sekundär Gallussäure angelagert wird.

A. Jolles-Wien: „Über eine neue Gallensäureraktion und über den Nachweis der Gallensäure im Harn“. Es ist dem Vortr. gelungen, eine neue Farbenreaktion für Gallensäuren zu finden, die im Gegensatz zur bekannten Pettenkofer'schen Reaktion den Vorteil hat, daß sie einfacher und sicherer auszuführen ist. Durch kurzes Kochen von 2—3 ccm einer 0,1%igen Lösung von Taurocholat und Glykocholat, wie auch reiner Cholalsäure, mit 1—2 Tropfen einer 5%igen Rhamnoselösung und 2—3 ccm konz. Salzsäure tritt nach vorangehender Rottfärbung eine sehr schöne grüne Fluorescenz ein. Konz. Cholatlösungen ergeben bei der Jolles'schen Reaktion eine bei durchfallendem Lichte rotbraune, bei auffallendem malachitgrün fluoreszierende Lösung. Der Vorteil der Reaktion beruht darauf, daß sie nur bei Cholalsäurederivaten auftritt, und Albuminlösungen, Harnstoff, Kohlenhydrate, Kohlenwasserstoffe, Säuren der Fett- und Benzolreihe dieselbe gar nicht, im Gegensatz zur Pettenkofer'schen, beeinflussen. Die geringste Menge von Cholalsäure, welche in 1 ccm Alkohol gelöst mit 1 Tropfen einer 0,1%igen Rhamnoselösung und 0,5 ccm konz. Salzsäure das Auftreten der Fluorescenz noch deutlich erkennen läßt, schwankt zwischen 0,0005 und 0,0001 g.

Die Versuche haben ergeben, daß die Fluorescenz durch Methylfurfurol bedingt wird, welches aus der Rhamnose entsteht.

Zum Nachweis der Gallensäuren im Harn empfiehlt Jolles folgendes Verfahren: Man versetzt 50 ccm Harn mit 15 ccm einer 3%igen Caseinlösung; mischt gut durch und setzt hierauf tropfenweise von einer 10%igen Schwefelsäure unter fortlaufendem Umrühren so lange hinzu, bis das Casein vollständig ausgefällt ist, wozu in der Regel 0,6 bis 0,8 ccm genügen. Nunmehr wird filtriert. Den auf dem Filter befindlichen Niederschlag bringt man in ein Bechergläschen, setzt 10 ccm absoluten Alkohol zu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur

etwa eine Stunde unter wiederholtem Digerieren stehen. Alsdann wird filtriert und etwa 4—5 ccm des Filtrats in einem Reagensglase mit 1 Tropfen einer 5%igen Rhamnoselösung und 4—5 ccm konz. Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und etwa eine Minute in schwachem Kochen erhalten. Nach dem Erkalten der Probe fügt man zu dem Inhalte des Reagensglases etwa 2 ccm Äther hinzu und schüttelt um. Bei Anwesenheit von Gallensäuren ist die charakteristische grüne Fluorescenz schön wahrzunehmen. Vortr. konnte nach diesem Verfahren in Harnen noch 0,05% Natrium taurocholicum nachweisen. In konz. und namentlich in solchen Harnen, die reich an Indican und aromatischen Oxysäuren sind, ist die Probe weniger empfindlich, weil das alkoholische Filtrat nach dem Kochen mit Salzsäure eine solche Färbung annimmt, daß die Wahrnehmung der Fluorescenz wesentlich erschwert wird. In solchen Fällen kann man die Reaktion empfindlicher gestalten, indem man das auffallende Licht durch eine Linse sammelt und auf die im Reagensglase befindliche Lösung wirken läßt, ev. einen Lichtkegel durch die Lösung schickt.

A. Jolles-Wien: „Zur quantitativen Eiweißbestimmung im Harn“. Die gewichtsanalytische Methode nach Scherer, bei der das abgeschiedene Eiweiß zur Wägung gelangt, liefert die genauesten Resultate. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß sie in schleim- und eiterhaltigen Harnen oft schwer durchführbar ist oder auch gänzlich versagt, indem das Eiweiß sich auch nach mehrtagigem Stehen nicht vollständig absetzt und der Harn fast nicht filtrierbar ist. Noch ungeeigneter zur quantitativen Albuminbestimmung in Eiterharnen sind die klinischen Methoden, wie z. B. das vielfach angewandte Esbach'sche Verfahren. Man erhält in sauer reagierenden eitrigen Harnen, die beträchtliche Albuminmengen enthalten, mit Esbach's Reagens häufig keine Fällung, sondern es resultiert eine opaleszierende homogene Flüssigkeit. Da es häufig in solchen pathologischen Fällen, z. B. bei Pyelo-Nephritis, ferner in Trans- und Exsudaten auf genauere Eiweißzahlen ankommt, mußte ein Ausweg gefunden werden, der unter Beibehaltung der exakten Methode von Scherer die Ausführung derselben in allen Fällen bequemer und sicherer zu gestalten gestattet. Vergleichende Versuche haben nun ergeben, daß durch Zusatz bestimmter Mengen einer Mischung von 50 ccm 1%iger Essigsäure, 50 ccm Formol des Handels und 15 g Kochsalz zu abgemessenen Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit die Fällung des Eiweißes ebenso quantitativ erfolgt, wie nach der Methode von Scherer. Dabei geht aber die Abscheidung des Eiweißes auch in eitrigen und schleimreichen Harnen unvergleichlich schneller vor sich, und der Harn läßt sich leicht filtrieren.

Die Ausführung mit dem Formolreagens nach Jolles geschieht wie folgt: 100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt gebracht, und falls dieselben alkalisch reagieren, mit verd. Essigsäure neutralisiert. Hierauf fügt man 5 ccm des Formolreagens hinzu und erhitzt im kochenden Wasserbade ca. 30 Minuten, bis außer der Abscheidung des Eiweißes auch eine Klärung der darüber stehenden Flüssigkeit

erfolgt. Der Niederschlag wird möglichst rasch über ein vorher bei 110° getrocknetes Filter filtriert und weiter in bekannter Weise behandelt.

## 2. Sitzung, Dienstag, den 22. September, vormittags.

**L. Bernegau** - Berlin: „Über wirtschaftlich wertvolle Nutzpflanzen aus Togo und Kamerun“. Anknüpfend an seinen vorjährigen Vortrag macht der Redner weitere Angaben über wirtschaftlich wertvolle Arznei- und Genußmittelpflanzen Westafrikas. Er skizziert zuerst den wirtschaftlichen Wert der neuangelegten Eisenbahnlinien im allgemeinen. Für Colanüsse ist in West- und Zentralafrika, wo Mohamedaner wohnen, ein vorzüglicher Markt; der Konsum der Colanuß in Afrika kann vervielfacht werden. In Togo hat die Eisenbahnlinie von Lome bis Palime, welche den Ölpalmenbezirk aufschließt, bereits einen günstigen Einfluß auf die Entwicklung der Kakao-, Erdnuß-, Mais- und Baumwollkultur ausgeübt. Die Erdnuß liefert Produkte zur Erzeugung aromatischer Milch und Butter, ein vorzügliches Speiseöl, ein eiweißreiches Mehl und einen wertvollen Futterstoff, ein Hilfsmittel für die bessere Verwertung der Trockenkartoffel.

Der Kameruner Kakao ist nach Untersuchungen von Dr. Strunk vielfach abnorm und minderwertig. Deshalb muß die größte Aufmerksamkeit auf eine rationelle Aufbereitung gelegt werden. Die Aufbereitungsverfahren sind heute alle empirisch;

solange man keine Kenntnis über die Natur des Kakaosots, seine Bildung und Spaltung hat, wird man stets im Dunkeln tappen. Experimentelle Studien müssen erfolgen bei den frischen aus der Kakaofrucht herausgenommenen Kakaobohnen. Ist das Kakaosot, wie Hilliger festgestellt haben will, das Spaltungsprodukt eines Glykosids, und spaltet sich durch Fermentation das Aroma aus dem Kakaosot ab durch Bildung eines zuckerartigen Körpers und einer aromatischen Verbindung? Kann nicht wie bei Kaffee, Tee oder Colanuß ein flüchtiges Öl enthalten und bei der Geschmack- und Aromabildung mitbeteiligt sein? Bei Versuchen zur Herstellung von Colakakaoextrakt, wobei frische Kakaobohnen mit Fruchtfleisch im Dampfkessel, unter starkem Druck gekocht wurden, erhielt der Vortr. eine aromatische Bohne. Eine Fermentation war vor dem Kochprozeß nicht vorgenommen worden. — Die Colanuß kann infolge ihres Gehalts an Colasot zur Konservierung und Gerbung von Ziegenfellen, zum Gelbfärben von Leder und Garnen verwendet werden; die Colagelbfärbung ist besonders für die Teppichindustrie beachtentwert.

Im besonderen weist der Vortr. auf die Gefahren hin, welche Pflanzenkulturen durch die chemische Synthese drohen, was bei Neu anlagen besonders zu berücksichtigen ist; Nahrungs- und Genußmittel, Futtermittel werden durch die Synthese weniger gefährdet, weil der Volksinstinkt die Einführung der künstlichen Nahrungs- und Genußmittel verweigert und ihre Einführung erschwert.

## Abteilungssitzungen der medizinischen Hauptgruppe.

### Abteilung XV.

#### Allgemeine Pathologie und pathologische Anatomie.

## 3. Sitzung, Dienstag, den 22. September, nachmittags.

**Bacmeister** - Freiburg i. B.: „Bau und Entstehung der Gallensteine“. Die Gallensteine unterscheiden sich in ihrem Aufbau durch den quantitativ verschiedenen Gehalt an Cholesterin und Kalk in den einzelnen Steinen. Den kristallinischen Cholesterinsteinen stehen die farbigen Cholesterinkalksteine gegenüber. Alle Steine sind von Anfang an in ihrer definitiven Form gebildet und verändern Form und Zusammensetzung nicht mehr wesentlich. Die Cholesterinsteine zerfallen in 3 Gruppen. Die radiär gebauten Cholesterinsteine, charakterisiert durch strahligen Aufbau und unregelmäßig höckerige Oberfläche, enthalten nur geringe Kalkspuren zwischen den großkrystallinischen Balken. Die geschichteten Cholesterinsteine, — glatte Oberfläche, konzentrische Schichtung — sind von geringen Kalkmengen gleichmäßig durchsetzt. Die zentral radiär gebauten, peripher geschichteten Cholesterinsteine haben einen ziemlich kalkreichen, geschichteten Mantel auf einen radiären, kalkarmen Kern aufgesetzt. Die Cholesterinkalksteine zerfallen in die multiplen, facettierten Steine und in die größeren ovalen oder walzenförmigen Bildungen, die sich nur in beschränkter Zahl in einer Gallenblase finden. Die Morphologie und chemische Zusammensetzung des radiären Cholesterin-

steines, die Histologie der Gallenblasen, in denen er gefunden wird, sein Vorkommen als Solitairstein und die experimentellen Ergebnisse beweisen, daß er in der sterilen Galle ohne Entzündung der Gallenblasenwand und ohne Infektion der Galle entsteht. Alle anderen Steine verlangen einen abnormalen Kalkgehalt der Galle, der hauptsächlich durch Entzündung geliefert wird. In sehr vielen Fällen bildet den Verschlußstein ein radiärer Cholesterinstein, oder in dem größten der anwesenden Konkremente ist ein solcher versteckt. Der infolge Stauung bei bestehender Cholesterindiathese steril entstehende radiäre Cholesterinstein zieht also sehr oft die entzündliche cholesterinkalksteinbildende Cholelithiasis nach sich. Aufgabe der Therapie ist es, Bildung und Wachstum des radiären Cholesterinstein zu verhindern.

### Abteilung XVI.

#### Innere Medizin, Pharmakologie, Balneologie mit Hydrotherapie.

## 6. Sitzung, Freitag, den 25. September, nachmittags.

**A. Zucker** - Dresden: „Die Fortschritte der Chemie auf dem Gebiete der Hydrotherapie und Balneologie“. Zu den großartigsten Entdeckungen, die die Wissenschaft bisher gemacht hat, gehört zweifellos die Entdeckung des Radiums. Fast schien es, als sei ein Perpetuum mobile gefunden, da eine Substanz auftauchte, die große Energie ohne Substanzverlust lieferte, eine Substanz mit so unerhörten