

81. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Salzburg vom 19. bis 25. September 1909.

Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

(Schluß von S. 1933.)

Abteilung IV.

Chemie einschl. Elektrochemie.

Sitzung am 21. September vormittags.

Zd. H. Skraup: „Über capillar-chemische Erscheinungen.“ Schönbein hat vor fast 50 Jahren beobachtet, daß in Wasser gelöste Stoffe beim Aufsaugen in Löschpapier in dieses weniger weit eindringen, als das Wasser aufsteigt. In allerneuester Zeit hat Holmgren gefunden, daß beispielsweise bei einer und derselben Säure innerhalb gewisser Konzentrationen die Papierflächen, in welche die Säure oder nur reines Wasser eindringt, in einem bestimmten Verhältnis stehen, aus welchem die Konzentration berechnet werden kann. Die Methode von Holmgren, Aufsaugen von einem Punkte im Kreise, ist schwer zu handhaben, bequemer ist es, in Papierstreifen aufsteigen zu lassen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens hat sich zunächst gezeigt, daß die von Holmgren beobachtete Regelmäßigkeit noch allgemeiner gültig ist, und zwar sicher für Konzentrationen von 1—0,02-n, wahrscheinlich nach beiden Seiten hinaus. Für Salzsäure wurde nach der Formel $k = \frac{H-h}{h} C$, in

welcher H die Steighöhe des Wassers, h die der Säure, C die Normalität, k eine Konstante ist, für Lackmus als Indicator im Durchschnitt k mit 0,0422 gefunden, das Minimum war 0,0376, das Maximum 0,0450 (C = 0,02 N). Trotz dieser leidlichen Übereinstimmung ist es aber fraglich, ob das mehr wie eine Zufälligkeit ist.

Führt man nun Steigversuche mit äquivalenten Lösungen anderer Säuren aus, so zeigt sich, daß starke Säuren (HBr, HJ, HNO₃, C₂O₄H₂) nahezu dieselben Steighöhen, also auch fast die gleichen Konstanten zeigen. Bei schwächeren Säuren, wie Fettsäuren, Bernstein-, Wein-, Citronen-, Borsäure sind bei gleicher Verdünnung die Steighöhen um so größer, je schwächer die Säuren sind. Doch bestehen auch Anomalien. Die Schwefelsäure verhält sich gleich den sehr starken Säuren, die schwache Phosphorsäure hat eine noch kleinere Steighöhe als die starken Säuren.

Übereinstimmungen findet man auch bei den basischen Hydroxyden. Das Steigvermögen der starken Hydroxyde (NaOH, KOH, RbOH, LiOH) ist untereinander auch wieder nahezu gleich, es ist aber bei ihnen viel höher als bei den starken Säuren. Die Steighöhen stehen bei basischen Hydroxyden und Säuren demnach der Größenordnung nach in

umgekehrtem Verhältnis zu den Überführungszahlen von H- und OH-Ion. Die schwächeren Hydroxyde ([Ba(OH)₂, Ca(OH)₂] haben wiederum kleinere Steighöhen als die starken. Eine Anomalie zeigt das Ammoniak, welches in 0,01 Lösung dieselbe Steighöhe hat, wie das starke KOH.

Bei Steigversuchen mit Salzlösungen wurden zum Nachweis des Einbringens der gelösten Stoffe verschiedene Kunstgriffe angewendet, die dem Prinzip nach bekannt sind. Im allgemeinen wurde gefunden, daß Salze, die aus starken Basen und Säuren entstehen, selbst bei starker Verdünnung (0,01) nicht viel langsamer aufsteigen, als Wasser.

Bei solchen Salzen ist häufig schwache Hydrolyse nachweisbar. Das feucht gewordene Indicatorpapier zeigt dann leicht basische, das in die Lösung tauchende Ende saure Reaktion.

Bei Salzen, die entweder eine schwache Base oder eine schwache Säure enthalten (CuSO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃), zeigt sich, daß mit fortschreitender Verdünnung die Steighöhen, die anfangs höher sind, als bei der äquivalenten Lösung der starken Säure oder der starken Base, bei genügender Verdünnung mit der Steighöhe dieser zusammenfallen. Diese auf Hydrolyse beruhende Erscheinung ist besonders gut beim Bleiacetat wahrzunehmen, welches in Lackmuspapier bei normaler Lösung genau mit dem Wasser, bei 0,1, 0,02 und 0,01 Lösung immer weniger aufsteigt und dann unter einer roten Zone eine blaue zeigt, welche letztere gleich hoch mit jener ist, in der Schwefelwasserstoff-Bräunung hervorruft. Auch der Grad der elektrolitischen Dissoziation ist wahrzunehmen. CdJ₂ und HgCy₂ zeigten, als sie in normaler 0,1 und 0,01 oder in normaler 0,2 und 0,01 Lösung auf 100 mm aufstiegen, in Schwefelwasserstoff getaucht Farbenänderungen bis 95, 80, 30, (Cadmium) dagegen 95, 92 und 88 (Quecksilber). Das weniger dissoziierte Salz behält höhere Steighöhen.

Indifferente Stoffe wurden bisher nur wenige untersucht. Bei Traubenzucker zeigte sich, daß auch bei einer 0,01 Lösung keine Trennung von Wasser und Substanz eintritt. Bei Antipyrin gilt das für die 0,05 Lösung. Kolloidales Eisenhydroxyd (offizinelles Präparat) steigt konzentriert so gut wie nicht auf und hindert auch das Eindringen des Wassers. Verdünntere Lösungen steigen auf, hier sinkt die Steighöhe mit der Verdünnung.

Versuche mit Platten und Streifen aus Gips, mit Tonplatten und mit Seide haben gezeigt, daß auch bei ihnen Alkalien weiter steigen als starke

Säuren, schwache Säuren höher als starke. Ebenso hat sich gezeigt, daß, wenn Salzsäure und Essigsäure auf gewogene gleiche Menge von Papier gegossen werden, die gleiche Papierfläche mehr Salzsäure als Essigsäure absorbiert.

Es kann deshalb geschlossen werden, daß die Absorptionerscheinungen in Papierstreifen ebenso verlaufen, wie sonst bei gleichmäßiger Berührung von Absorbens und Absorptionsmedium und ebenso umgekehrt. Vermutlich gelten die beschriebenen Erscheinungen auch bei Absorptionen in zweifellosen Kolloiden und dann auch für physikalische Prozesse.

Die ermittelten Beziehungen zeigen, wie viele Vorstellungen über die Natur der Lösungen bei Absorptionerscheinungen gelten. Gerade deshalb haben Anomalien, wie sie bei der Phosphorsäure, Schwefelsäure, dem Ammoniak und auch Aminen auftreten, Wichtigkeit und sollen weiter verfolgt werden. [N. F. R. 3028.]

Diskussion. Prof. Bernthsen macht darauf aufmerksam, daß bei diesen Erscheinungen die Verdunstung eine Rolle spielt. Nimmt man die Versuche z. B. in einer wasserdampffreien Atmosphäre vor, so erhält man andere Zahlen. Prof. Skraup konstatiert, daß die Trockenheit der Luft wenig Einfluß übe, die Verdunstung aber mitspiele. Wenn das Verdunsten verhindert wird, so erhält man geringere Steighöhen, doch sind die Differenzen nicht so groß, um die Unterschiede bei den einzelnen Basen und Säuren zu erklären. Außerdem scheint der Aschengehalt des Papiers einen Einfluß auf die Absorption zu haben, da die Steighöhen bei gewaschenem Papier höher sind. Dr. Böttger macht darauf aufmerksam, daß der Unterschied der Dissoziation bei diesen Konzentrationen wohl kaum einen Einfluß haben dürfte, wohl aber die Wertigkeit der Ionen maßgebend sei. [N. F. R. 3137.]

E. Ebler: „Über die Radioaktivität der Mineralquellen.“ Gemäß dem modernen Stand der Radiologie, die die Radioaktivität nicht mehr als physikalische Zustandseigenschaft, sondern als eine typisch chemische Eigenschaft auffaßt, stehen Methoden zur Untersuchung der den verschiedenen Formen der Radioaktivität entsprechenden chemischen Elemente im Vordergrund des Interesses. Votr. deutet eine solche Methode kurz an. Als Untersuchungsmaterial eignen sich nur die Eruptivgesteine und die daraus auf dynamischem Wege entstandenen krystallinen Schiefer. Dabei bildet ein wesentliches Kriterium das aus α -Strahlen entstehende Helium. Diese Gesteine sind aber noch nicht zum Gegenstand spezielleren Studiums gemacht worden. Leichter ist die Aufarbeitung größerer Mengen Quellwassers, weshalb Votr. sich diesem Thema zuwendet, mit besonderer Berücksichtigung der „juvenilen“ Quellen (d. s. solche, deren Wasser sich durch direkte Entgasung magmatischer Massen bildet). Hier gibt er die Resultate seiner Untersuchungen der „Maxquelle“ von Bad Dürkheim wieder, von denen wir die Schlußfolgerung hervorheben, daß die allgemein beobachtete Radioaktivität des K und Rb auf ein in Spuren beigemengtes radioaktives Element zurückzuführen sei, dessen Atomgewicht höher als das des Cäsium sei. [N. F. R. 3043.]

Diskussion. Der Anschauung des Votr., daß die in der Reihe der Alkalimetallgruppe beobachtete Radioaktivität nicht an Kalium gebunden ist, sondern auf eine Verunreinigung des letzteren zurückzuführen sei, wird in der Diskussion widersprochen. So bemerkt Brill, daß Lewin alle möglichen Kaliumverbindungen untersuchte und für die Radioaktivität stets die gleichen Größenordnungen gefunden hat, also hier eine spezifische Radioaktivität des Kaliums vorliege. Votr. bemerkt demgegenüber, daß die photographische Messungsmethode von Lewin nicht genau sei, er habe bei seinen Versuchen gefunden, daß beim Umkrystallisieren von Alaun das Verhältnis zwischen Aktivität und Kaliumgehalt mit dem Unlöslicherwerden der Fraktionen wächst.

[N. F. R. 3136.]

O. Ruff-Danzig: „Über einige interessante Verbindungen des Antimonpentafluorids und Antimonpentachlorids.“ Abgesehen von einigen wenigen Fällen sind die an Fluor gesättigten Verbindungen unserer negativeren Elemente nun bald alle bekannt. Die nächsten Aufgaben in der Fluorchemie werden daher sein, einerseits das Studium der Eigenschaften der an Fluor gesättigten Fluoride zu vertiefen, andererseits auch die ungesättigten Verbindungen weiterer Untersuchung zugänglich zu machen.

Der Vortragende berichtet über einige Fortschritte in der ersten der genannten Richtungen, welche er gemeinschaftlich mit seinen Assistenten und Schülern erzielt hat.

Die Verbindungsfähigkeit des Antimonpentafluorids mit den Halogenen und dem Schwefel nimmt in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod, Schwefel zu: Während Antimonpentafluorid mit Chlor keine Verbindung eingeht, reagiert es mit Brom unter merklicher Wärmeentwicklung, eine leicht schmelzende, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu geringem Betrag dissoziierende Verbindung etwa der Zusammensetzung SbF_5Br bildend, deren Dissoziation in der Nähe des Siedepunktes des Antimonpentafluorids vollständig wird.

Die Wärmeentwicklung ist beim Zusammenbringen von Jod und Antimonpentafluorid erheblich größer; die Reaktion führt je nach den angewandten Pentafluoridmengen zu Verbindungen mit verschiedenem Gehalt an Antimonpentafluorid und Jod; von diesen sind zwei, und zwar SbF_5J_2 , sowie SbF_5J , bis jetzt näher charakterisiert worden.

Schwefel löst sich in Antimonpentafluorid mit dunkelblauer Farbe; der Überschuß an letzterem läßt sich leicht abdestillieren und es hinterbleibt dann eine weiße Substanz der Zusammensetzung SbF_5S .

Alle die genannten Verbindungen zerfallen bei höherer Temperatur wieder in ihre Bestandteile, ohne daß sich die Bildung von Fluoriden der adierten Elemente beobachten ließe.

Ähnliche Versuche bei dem Antimonpentachlorid führten zu dem Ergebnis, daß dieses mit Brom nicht mehr reagiert, wohl aber mit Jod und Schwefel. Der Reaktionsverlauf ist in beiden Fällen recht kompliziert, und dessen Untersuchung bis jetzt erst beim Jod in Angriff genommen worden. Das Jod bildet mit dem Antimonpentachlorid zunächst eine wenig beständige Verbindung, aus der

bei der Destillation in gutem Vakuum unter Rückbildung von Antimonpentachlorid ein Antimonpentachlorid-Jodchlorid, etwa der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{JCl})_3$ und ein Antimonchlorojodid hervorgehen.

Die bei der Bildung dieser Verbindungen bestätigten Valenzen pflegt man als Restvalenzen, Nebenvalenzen oder Kontravalenzen zu bezeichnen. Aus den genannten Versuchen lassen sich hinsichtlich der Affinität dieser Valenzen bestimmte Schlüsse ziehen. Denn Brom, Jod und Schwefel gegenüber verhält sich das Antimonpentafluorid wie ein negativer Komplex mit einer Affinität etwa von der Stärke des elementaren Chlors; ja es erscheint sogar noch etwas stärker negativ als das Chlor, da Chlor und Brom unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen überhaupt keine beständige Verbindung bilden können, während das Antimonpentafluorid mit Brom noch eine wenig beständige Verbindung eingeht. Es dürfte daher der Schluß berechtigt sein, daß die negative Affinität des Antimonpentafluorids zwischen derjenigen des elementaren Fluors und Chlors gelegen ist.

In ähnlicher Weise läßt sich aus der Reaktionsfähigkeit des Antimonpentachlorids mit Jod und der Bildung von Chlorjod folgern, daß das Antimonpentachlorid negativer ist, denn das Jod. Unter dieser Voraussetzung dürfte dann auch die Stärke der negativen Affinität des Antimonpentachlorids als etwa gleich derjenigen des elementaren Broms, zu schätzen sein; es wurde dies durch eine Untersuchung der Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Antimonpentafluorid wahrscheinlich gemacht.

Bei der erwähnten Untersuchung der Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Antimonpentafluorid beobachtete der Verf. gemeinschaftlich mit J. Z e d n e r verschiedene Verbindungen.

- | | |
|---|---|
| 1. $(\text{SbF}_5)_3 \cdot (\text{SbCl}_5)$ | 4. $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ |
| 2. $(\text{SbF}_5)_3 \cdot (\text{SbCl}_5)$ | 5. $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ |
| 3. $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)$ | 6. $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ |

Sie wurden durch Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes als selbständige Phasen gegenüber ihren Schmelzen gekennzeichnet und zum Teil aus den Schmelzen auch isoliert, so daß ihre Existenz ziemlich sicher gestellt sein dürfte. (Das Zustandsdiagramm wurde vorgezeigt und kurz besprochen.)

Nach den vorausgegangenen Betrachtungen über die Stärke der Affinitäten von Antimonpentafluorid und Antimonpentachlorid waren Verbindungen dieser beiden Substanzen in ähnlicher Zusammensetzung zu erwarten, wie sie etwa zwischen Fluor und Brom oder Chlor und Jod existieren, und diese Erwartung fand eine Bestätigung in der Zusammensetzung der verhältnismäßig beständigen Grenzform $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ (entsprechend F_3Br und Cl_3J); die weit größere Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen zwischen Antimonpentafluorid und Antimonpentachlorid, wie z. B. zwischen Chlor und Jod findet in dem größeren Volumen der sich verbindenden Komplexe eine ungezwungene Deutung.

Da es offenbar keine zufällige Erscheinung ist, daß die Affinität der bis zur Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit an Fluor oder Chlor gesättigten Antimonfluorid- und -chloridmoleküle nur um ein wenig geringer ist, wie diejenige des Fluor- oder Chlormole-

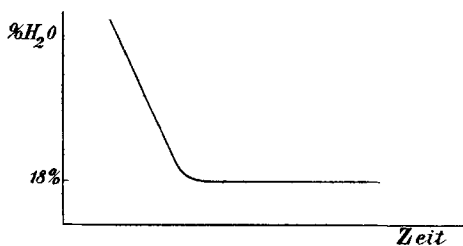
küls selbst, so erscheint dem Verf. die Bezeichnung der ihrerwegen bestätigten Valenzen als Restvalenzen oder Nebenvalenzen wenig glücklich. Die Stärke der Affinitäten weist vielmehr darauf hin, daß diese Valenzen an den mit Chlor oder Fluor gesättigten Molekülen nicht etwa als Rest blieben, d. h. da selbst von vornherein schon vorhanden waren, sondern darauf, daß sie durch die Verbindung des Fluors oder Chlors mit dem Antimon eben erst erzeugt wurden. Die Erscheinung ist — um eine etwas anschaulichere Parallele zu ziehen, etwa so, als ob eine elektrostatische negative Aufladung dieser Moleküle durch die Fluor- oder Chloratome bis zu solchem Betrag stattfände, daß die Ladungsdifferenzen der Moleküle SbF_5 und F_2 oder SbCl_5 und Cl_2 auch bei größtmöglicher Annäherung der Moleküle aneinander nicht mehr ausreichen, um eine weitere Anlagerung elementaren Fluors oder Chlors zu gestatten, trotzdem aber stark genug sind, hinreichend schwächere negative Atome oder Atomgruppen zu bilden.

Die Verbindungen zwischen Antimonpentafluorid und -chlorid sind auch noch nach anderer Seite hin interessant; sie charakterisieren sich durch ihr Molekulargewicht, ihre Zusammensetzung und Reihenentwicklung eindeutig als Doppelverbindungen und nicht etwa als gemischte Halogenide und Fluorchloride. Sie stellen in dieser Beziehung eine unter den gemischten Halogenverbindungen negativerer Elemente anscheinend noch nicht bekannte Verbindungsform dar, und legen den Gedanken nahe, auch einige andere gemischte Verbindungsformen, deren einfache molekulare Natur nicht sicher erwiesen ist, in ähnlicher Weise zu untersuchen. Diese Verbindungen finden aber ihre Parallele in einer Reihe von Verbindungen stärker positiver Elemente, wie z. B. $\text{AgJ} \cdot (\text{AgNO}_3)_2$; $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ und einer ganzen Anzahl der verschiedenen Mineralien.

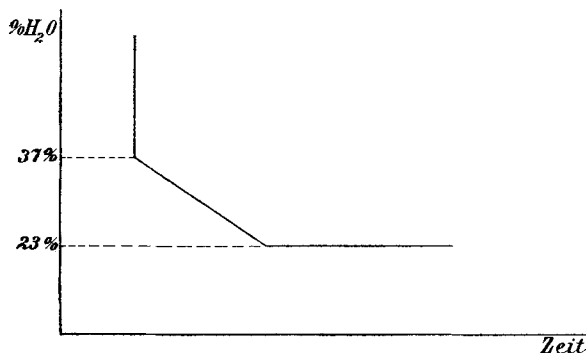
Prof. W e g s c h e i d e r bemerkt zu diesen Ausführungen, daß, soweit er übersehen könne, diese Verbindungen sich nicht in das W e r n e r sche Schema einreihen lassen. R u f f antwortete hierauf, daß dies doch möglich sei unter der Voraussetzung, daß man die Koordinationszahl 8 annehme. Auch mit der A b e g g schen Theorie lassen sich die Erscheinungen in Einklang bringen; die Maximalvalenz 8, welche A b e g g annimmt, ist in diesem Falle so zu deuten, daß das Chlor neben den negativen Valenzen, welche es an Antimon binden, noch drei positive Valenzen habe. [N. F. R. 3125.]

G. v. C z e r m a k ; „Über Kieselsäure.“ Vortr. beschäftigte sich mit der Untersuchung, ob man es bei der Kieselsäure mit einer wirklichen chemischen Verbindung oder einer Absorptionsverbindung zu tun habe. Die Kieselsäure zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Verbindungen des Zinns und Titans. Stellt man Zinnsäure aus Zinn und Salpetersäure her und läßt dann das Wasser verdunsten, bis sich ein konstantes Gewicht einstellt, so erhält man eine Verbindung, welche 19,3% Wasser enthält und der Zusammensetzung SnO_4H_4 entspricht. Läßt man über Schwefelsäure in einer Atmosphäre vom Dampfdruck 0 bei Zimmertemperatur stehen, so nimmt der Wassergehalt ab bis auf 10,7%. Die Verbindung hat dann die Zusammensetzung SnO_3H_2 . Bei der Titansäure enthält die lufttrockene Substanz 31% Wasser, Zu-

sammensetzung TiO_4H_4 , über Schwefelsäure getrocknet, erhält man dann eine Verbindung TiO_3H_2 mit 8,4% Wasser, bei graphischer Darstellung erhält man eine Kurve von folgender Gestalt:

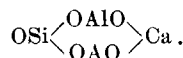


mit einem Knick bei 18,4% H_2O . Trägt man die bei gallertartiger Kieselsäure gefundenen Wassermengen bei verschiedenen Zeiten in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine Kurve von folgender Gestalt:

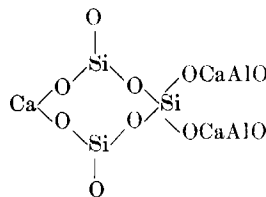


Bei 37,4% H_2O ist ein Knickpunkt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung SiO_4H_4 . Häufig tritt ein zweiter Knickpunkt bei 23% Wasser auf, entsprechend einer Verbindung SiO_3H_2 . Vortr. deutet die Erscheinung in der Weise, daß die Verbindung SiO_4H_4 beim Eintrocknen zunächst freies Wasser verdunstet, dann chemisch gebundenes, und man so zu immer wasserärmeren Präparaten gelangt. (Über Schwefelsäure kann man bis zu einem Körper mit 6% H_2O kommen.) Scheidet man aus Mineralien mit Salzsäure Kieselsäure ab und reinigt diese, so findet man bei der Bestimmung des Wassergehaltes einen Knickpunkt bei 23% Wasser. Man erhält also die Metakieselsäure. Bei der Zersetzung von Granat trat der Knickpunkt bei 16,5% Wasser auf, was einer Säure $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_4$ entspricht. Auf diese Weise wurden verschiedene Kieselsäuren ermittelt. Zuweilen tritt der Knickpunkt nicht scharf auf, und man wendete deshalb ein, daß dies gegen eine chemische Verbindung spricht. Doch muß man berücksichtigen, daß es sich hier um feste Körper handelt. Beim Verdampfen des Wassers bildet sich an der Oberfläche eine Rinde von anderer Zusammensetzung. Bringt man die Gallerte in Pulverform und bestimmt dann den Wassergehalt, so tritt der Knick sehr scharf auf. van Bemmelen sprach die Ansicht aus, daß man es bei allen Kieselsäuren mit einer Absorptionsverbindung von SiO_2 mit Wasser zu tun habe. Le Chatelier suchte diese Frage zu entscheiden durch Härtebestimmung, und kam zu dem Schluß, daß

eine Absorptionsverbindung vorliege, was er auch dadurch zu beweisen suchte, daß seinem Versuch nach keine Änderung eintrat, wenn die Gallerte auf 300° erhitzt wurde. Versuche des Vortr. dagegen zeigten beim Erhitzen auf 220°, daß der Knickpunkt, der vorher bei 35% Wasser vorhanden war, jetzt bei ca. 25% Wasser auftrat. Vortr. suchte beide Annahmen miteinander zu verknüpfen, nämlich die, daß eine feste chemische Verbindung und Absorptionsverbindung vorliege. Die Gallerten bestehen wahrscheinlich aus festen Körperchen, die eine große Oberflächenenergie haben und an dieser Wasser kondensieren. Diese Körperchen reihen sich aneinander, und in den Zwischenräumen kann dann freies, nicht chemisch gebundenes Wasser vorhanden sein. Erst wenn dieses verdunstet, wird das chemisch gebundene Wasser ausgeschieden, aus SiO_3Ca SiO_3H_2 , aus $\text{Si}_2\text{O}_4\text{CaMg}$ $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_4$ und aus $\text{Si}_3\text{O}_8\text{Ca}_2$, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$. Es tritt also jedesmal für 1 Äquivalent Metall 1 Wasserstoff ein. Schwierig zu deuten sind die Aluminiumverbindungen. Der Anorthit, $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{CaO}_8$, gibt bei der Zersetzung der Säure $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_2$. Man muß daher folgende Konstitution annehmen



Für den Granat $\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{Ca}_3$ muß man, da er bei der Zersetzung der Säure $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$ gibt, annehmen, daß er dieser Zusammensetzung entspricht:



In der Diskussion bemerkt Prof. Müggc, daß er bei der Zimmertemperatur beim Eintrocknen von Natrolith einen Knickpunkt bei der gleichen Zusammensetzung fand wie Tschermak, aber bei der tieferen Temperatur von 9° tritt der Knickpunkt bei einem höheren Wassergehalt, bei einer Temperatur von 37° bei einem niedrigeren Wassergehalt auf. Tschermak weist darauf hin, daß die Kurven nicht für alle Temperaturen gelten, da bei höherer Temperatur die Kieselsäure rascher in wasserärmere Verbindungen übergeht. Bilz meint, man könnte die Frage, ob eine chemische Verbindung vorliege, entscheiden, indem man die aus mineralogisch definierten Verbindungen abgeschiedenen Kieselsäuren Gleichgewichtsbestimmungen unterwirft. Für den Fall, daß feste chemische Verbindungen vorliegen, muß unter allen Umständen sich eine Treppenkurve ergeben.

Dittler weist noch auf eine Analogie zwischen Kieselsäure und Eisenoxyd hin. So erhält man aus Nitroprussidnatrium mit Wasser unbestimmte Hydrate, während das Eisenoxyd aus den in der Natur vorkommenden Mineralien bestimmte Verbindungen gibt.

Prof. Wegscheider weist darauf hin, daß man in diesem Falle nicht unbedingt eine Treppenkurve bekommen müsse, da hier eine komplizierte

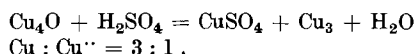
Erscheinung vorliegt, weil ja neben der festen Verbindung sicherlich noch Absorption mitspielt.
[N. F. R. 3138.]

Sitzung am 21. September nachmittags.

L. Moser - Wien: „Über das vermeintliche Kupferquadrantoxyd.“ Bei der Reduktion von Cuprisalzen mit Stannosalz in alkalischer Lösung glaubte Rose, im Jahre 1863 das Kupfersuboxyd gefunden zu haben, wenn er unter Luftabschluß arbeitete. Vortr. ist es bei Nachprüfung dieses Versuches trotz Einhaltung derselben Bedingungen nicht gelungen, das Suboxyd (Quadrantoxyd) zu erhalten. Bei Behandlung des Kupferoxyds mit Stannosalz erhielt man je nach den Mengenverhältnissen entweder Kupfer oder Kupferoxydul, nur in einem Falle entsprach der Niederschlag einer Zusammensetzung Cu_4O

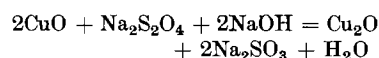
1. $\text{CuO} + \text{SnO} = \text{Cu} + \text{SnO}_2$
2. $4\text{CuO} + 3\text{SnO} = \text{Cu}_4\text{O} + 3\text{SnO}_2$
3. $2\text{CuO} + \text{SnO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2$
4. $3\text{CuO} + 2\text{SnO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu} + 2\text{SnO}_2$.

Nach der Gleichung 2 bildet sich ein Niederschlag, welcher, wenn er mit ausgekochter Natronlauge und Wasser gewaschen wird, einen grünen Körper darstellt, der dem Ansehen nach wohl das Rose'sche Quadrantoxyd sein könnte. Es müßte sich jedoch bei Behandlung mit verd. Schwefelsäure Kupfer und Kupfersulfat ausscheiden, und das Verhältnis von metallischem Kupfer zu Kupferionen müßte 3 : 1 sein:

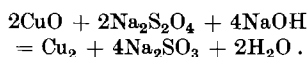


Das gefundene Verhältnis weicht aber sehr von dem theoretischen Wert ab, im Mittel fand man 1,55 : 1. Nach 16stündigem Stehen wurde der Niederschlag schwarz und enthielt mehr Kupfer, das Verhältnis $\text{Cu} : \text{Cu}^{++}$ zeigte sich 2,3 : 1.

In keinem Falle entsprach es dem Quadrantoxyd, und es lag also wahrscheinlich eine Mischung von Kupfer und Kupferoxydul vor. Vortr. versuchte dann, statt mit Stannosalz mit Natriumhydrosulfit zu reduzieren. In neutraler Lösung schied sich Kupfer in fein verteilter Form aus, daneben etwas Kupfersulfid. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfid auf alkalische Kupferlösung kann sich metallisches Kupfer oder Kupferoxydul bilden nach den Gleichungen



oder



Es bildete sich stets ein Gemisch, und auch wenn man als Ausgangsmaterial Kupferhydroxyd und Kupferoxydul verwendete, entstand bei der Reduktion nicht das Quadrantoxyd. Daß der von Rose als Quadrantoxyd angesprochene grüne Körper ein Gemisch ist, erhellt auch noch aus dem Umstand, daß man aus Kupfer und Kupferoxydul synthetisch dasselbe Produkt erhält wie bei der Reduktion, außerdem spricht die Inkonzanz der Verhältniszahlen gegen Annahme einer festen Verbindung.
[N. F. R. 3132.]

F. Emich - Graz: „Über den Siedepunkt des Kochsalzes.“ Die Frage nach dem Siedepunkt des Kochsalzes hat den Vortr. gelegentlich der Versuche über geschmolzene Salze als Lösungsmittel (Ph. Ch. Zentralbl. 5) interessiert. Vorläufig ist bekannt, daß das Kochsalz in einer auf 2000° erhitzten Iridiumbirne „explosionsartig“ rasch verdampft. (Nernst, Z. f. Elektrochem. 1903, 626.) Um Näheres über den Siedepunkt zu erfahren, hat der Vortr. das Verfahren der Schmelzpunktbestimmung von Burgeß (Chem. Zentralbl. 1908, I, 341) benützt, d. h. es wurde die Temperatur eines elektrisch geheizten Iridiumbleches so lange gesteigert, bis eine darauf gebrachte Kochsalzprobe unter Aufwallen verdampfte. Hierbei ergab sich die Temperatur, optisch bestimmt, zu 1750° , d. h. der Siedepunkt des Kochsalzes fällt praktisch mit dem Schmelzpunkt des Platins zusammen.
[N. F. R. 3119.]

R. Wegscheider: „Gültigkeitsgrenze des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes.“ In dem Lehrgebäude der Thermodynamik der verd. Lösungen bilden die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz eine störende Ausnahme. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Ausnahme ist die, daß Elektrolytlösungen schon in ziemlicher Verdünnung eine Bedingung nicht genügend erfüllen, welche für die Gültigkeit des Gesetzes der verd. Lösungen erforderlich ist, nämlich die, daß die gelösten Moleküle untereinander keine erheblichen Wechselwirkungen ausüben. Diese Annahme ist wahrscheinlich, weil zwischen den Ionen vermöge ihrer starken elektrischen Ladungen viel stärkere Wechselwirkungen stattfinden müssen als zwischen neutralen Molekeln. Wenn aber diese Auffassung richtig ist, müssen die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht eine spezifische Eigenschaft der starken Elektrolyte sein, sondern bei allen Elektrolyten von einer bestimmten Ionenkonzentration aufwärts merkbar werden; sie müssen ferner auch bei starken Elektrolyten in großer Verdünnung verschwinden. Die vorliegenden Beobachtungen von anorganischen und organischen Säuren sowie organischen Basen zeigen in der Tat, daß bei binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen stärkere Abweichungen vom Verdünnungsgesetze in demselben Sinne wie bei Salzen von einer Ionenkonzentration von ungefähr 0,03 Mol. im Liter aufwärts auftreten, unabhängig von der Natur des Elektrolyten. Einzelne Ausnahmen lassen sich durch Überlagerung anderer Einflüsse erklären. Andererseits läßt sich für die Salze wahrscheinlich machen, daß auch bei ihnen das Verdünnungsgesetz bis zu einer Ionenkonzentration von mindestens 0,01 Mol. im Liter annähernd zutrifft. Allerdings müssen dann die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung anders gewählt werden, als es von Kohlrausch geschehen ist. Somit scheinen die Elektrolyte von den Gesetzen der verd. Lösungen nur so weit abzuweichen, als es mit Rücksicht auf die Natur der Ionen von vornherein zu erwarten war.

A. Lottermoser - Dresden: „Beiträge zur Elektrolytfällung der Hydrosole.“ Entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen einander nur dann vollständig, wenn sie in ganz bestimmten Verhältnissen, bei sauren und basischen Farbstoffen, wenn

sie in äquivalenten Mengen zusammentreffen. Aber es gibt eine Fällungszone, die sich nach der Seite des weniger kolloiden Stoffes ausbreitet. Ist eines der Hydrosols im Überschuß, so tritt keine Fällung ein, und das Hydrosolgemisch hat die Eigenschaften (also auch den Ladungssinn) des im Überschuß anwesenden Hydrosols und zwar um so mehr, je ausgeprägter die kolloiden Eigenschaften des überschüssigen vorhandenen Hydrosols sind. Vortr. konnte dies beim Zusammentreffen positiv und negativ geladener Jodsilberhydrosols bestätigen, die dann ein Fällungsoptimum aufweisen, wenn äquivalente Mengen der im Überschuß darin enthaltenen Silber- resp. Jodionen — das sind die hydrosolbildenden und Ladung erteilenden Ionen — unabhängig vom Jodsilbergehalte der Hydrosols aufeinander einwirken. Die Fällungszone breitet sich nach der Seite hin aus, wo das Jodsilberhydrosol relativ die größte Menge Jodsilber auf die gleiche Menge des hydrosolbildenden Ions enthält.

Vortr. beschreibt dann die regelmäßige Elektrolytfällung der Hydrosols und geht auf diese Bildung von Vorzonen und unregelmäßigen Reihen bei derselben ein. In der Vorzone und der zweiten Nichtfällungszone ist die Ladung des Hydrosols stets die entgegengesetzte der, welche das Hydrosol im Anfange besaß. Es treten im allgemeinen solche Unregelmäßigkeiten nur auf, wenn Gelegenheit zur Bildung von entgegengesetzt geladenen Hydrosolen gegeben ist, oder wenn das Hydrosol ein Schutzkolloid enthält, das sich unter Umständen — wie das Eiweiß — umladen läßt.

Am negativ geladenen Jodsilberhydrosol konnte Vortr. unregelmäßige Reihen beobachten. Eine sehr kleine Menge Silbernitrat fällt nämlich dasselbe unabhängig von seiner Konzentration nicht, eine dem im Hydrosol enthaltenen Jodkalium äquivalente Menge Silbernitrat fällt es vollkommen. Eine viel größere Menge verdünnter Silbernitratlösung fällt nicht, sondern ladet das Hydrosol positiv. Von einer bestimmten Konzentration an fällt aber das Silbernitrat wieder, wenn dessen Menge auch größer ist als dem Gehalt des Hydrosols an Jodkalium entspricht. [N. F. R. 3151.]

W. Böttger: „Kriterien für die Beurteilung der Empfindlichkeit bei Fällungsreaktionen.“ Die gestellte Aufgabe besteht darin, numerisch bestimmbare Kriterien aufzufinden, durch die sich (wenigstens annähernd) voraussagen läßt, was ein Reagens von bestimmter Konzentration, etwa Silbernitrat, mit Bezug auf die Erkennung sehr kleiner Mengen eines dadurch fällbaren Stoffes, wie Chlorion, leistet, und wie sich die Grenze der Nachweisbarkeit mit der Konzentration des Fällungsmittels ändert. — Die Löslichkeit ist kein ausreichendes Kriterium, weil die Wirkung eines Überschusses vom Fällungsmittel außer Betracht gelassen wird. Auch die mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes abgeleiteten Folgerungen sind nicht direkt verwertbar. So würde sich z. B. ergeben, daß eine Trübung von Silberchlorid resp. -bromid eintreten müßte, wenn die Konzentration von Chlor- resp. Bromion den Wert 1×10^{-9} resp. 2×10^{-12} überschreitet, d. h. wenn auf 25 ccm etwas mehr als 2×10^{-6} mg KCl resp. 6×10^{-9} mg KBr vorhanden wären, falls die Lösung an Silberion 0,1-n. ist. — Die wirk-

liche Grenze der Nachweisbarkeit ist viel höher, weil eine hinreichende Menge als feste Phase abgeschieden sein muß, damit die Trübung gesehen wird. Man kann diese zahlenmäßig bestimmbare Eigenschaft als Sichtbarkeit oder Sichtbarkeitsschwelle bezeichnen. Sie steht zu der direkt beobachteten Empfindlichkeit in folgender Beziehung. Diese ist gleich der Summe der aus dem Löslichkeitsprodukt (Lp) und aus der Konzentration des als Fällungsmittel benutzten Ions (b) abgeleiteten Konzentration (a), die überschritten sein muß, damit Fällung eintritt: $a = \frac{Lp}{b}$,

und der Sichtbarkeit (A). Die Versuche über deren Ausführung an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, beziehen sich auf die Fällung von Silberchlorid resp. -bromid. Von den Ergebnissen ist hier folgendes hervorzuheben: Die Empfindlichkeit ($A + a$) beträgt für Silberchlorid (bei 25 ccm Flüssigkeit) in neutraler Lösung $0,16 \times 10^{-5}$ Mole im Liter, in saurer Lösung (1 ccm 2-n. HNO_3 auf 25 ccm) nur $0,05 \times 10^{-5}$. Dem letzteren Werte entsprechen beiläufig 0,009 mg KCl resp. 0,004 mg Cl⁻ in 25 ccm. Dieselbe Grenze ergibt sich, wenn Chlorion als Reagens auf Silbernitrat benutzt wird. Für verschiedene Konzentrationen (0,2—0,002-n.) von Silbernitrat ergibt sich bei Prüfung auf Chlorion dieselbe Empfindlichkeit. Bei Versuchen mit äquivalenten Mengen wird eine Trübung beobachtet, wenn die Konzentrationen von Chlor- und Silberion $1,4 \times 10^{-5}$ betragen. Die Sättigungskonzentration von Silberchlorid in reinem Wasser beträgt bei Zimmertemperatur 1×10^{-5} . — Die kleinste Konzentration von Bromion, die mit 0,002-n. Silbernitrat in neutraler Lösung noch eine erkennbare Trübung gibt, ist $0,1 \times 10^{-5}$. Derselbe Wert wurde gefunden, wenn mit äquivalenten Mengen von Brom- und Silberion gearbeitet wurde. Die Löslichkeit von Silberbromid in reinem Wasser beträgt $0,05 \times 10^{-5}$.

Die aus den beobachteten Empfindlichkeiten abgeleiteten Werte für die Sichtbarkeit sind für beide Salze identisch, nämlich $0,04 \times 10^{-5}$ Mole im Liter, wenn mit 25 ccm Flüssigkeit gearbeitet wird. Bei der Ableitung ist berücksichtigt, daß die Löslichkeit des in so fein verteiltem Zustande ausfallenden Salzes etwas größer anzusetzen ist als die von kompaktem Silberchlorid oder -bromid. — Gegen die Ansicht, daß die Bestimmung der Sichtbarkeit durch Übersättigungserscheinungen beeinträchtigt werde, sprechen verschiedene Gründe, im besonderen der, daß die Trübungen sehr rasch, meistens schon nach wenigen Minuten, eintreten. In anderen Fällen aber, wo die Abscheidung mehr Zeit in Anspruch nimmt, ist darauf zu achten, daß in die Beobachtungen durch Übersättigungserscheinungen Fehler hineingetragen werden könnten. — Die bisherigen Versuche sind nach verschiedenen Richtungen zu erweitern. So ist festzustellen, wie weit die Sichtbarkeitsschwelle durch Vervollkommnung der Versuchsanordnung (intensivere und gleichmäßigere Beleuchtung, Ultramikroskop) herabgedrückt werden kann. Auch erscheint es möglich, durch das befolgte Verfahren die Löslichkeit schwer löslicher Stoffe zu schätzen, wie sich auch Erhöhungen der Löslichkeit von schwerlöslichen Stoffen durch andere (z. B. von Strontiumsulfat durch

Salzsäure) erkennen und wenigstens angenähert bestimmen lassen dürften. Bis jetzt haben sich freilich in mehreren Fällen (so beim Silberjodat, -chromat und -bichromat) nach dieser Methode zu hohe Werte ergeben gegenüber den auf andere Weise bestimmten Werten. Dagegen ist bei Mercurijodid die Übereinstimmung sehr befriedigend, wie ja auch beim Silberchlorid. — Die Versuche, an denen sich die Herren P. B a u m a n n und M. T a r l e beteiligt haben, werden fortgesetzt.

[N. F. R. 2933.]

A. L o t t e r m o s e r - Dresden: „Über das Wolframsäurehydrosol.“ Viele Oxyde kommen in zwei verschiedenen Formen, der gewöhnlichen leichtlöslichen und der praktisch unlöslichen Metaform vor. Aber es ist nachgewiesen, daß die erste ohne Sprung in die zweite übergehen kann, sogar durch einfache Zeitwirkung.

Vortr. konnte dies an der Wolframsäure nachweisen, die in der farblos löslichen (dem G r a h a m s c h e n Hydrosol) und der gelben auch leicht ein Hydrosol liefernden Form vorkommt. Letztere Form ist in der Aufsicht getrübt.

Wenn Natriumwolframlösung mit Salzsäure im Überschuß in verhältnismäßig großen Konzentrationen versetzt wird, so entsteht ein voluminöser weißer Niederschlag. Bei verdünnten Lösungen bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, trübt sich dann und setzt schließlich einen gallertartigen dicken Niederschlag ab. Beim häufigen Dekantieren verändert dieser sich aber, er sinkt zusammen und wird gelb, läßt sich indessen leicht zu einem gelben, in der Aufsicht trüben, sich verhältnismäßig schnell schichtenweise absetzenden Hydrosol aufschlämmen, welches beim Umschütteln von seidenglänzenden Teilchen erfüllt erscheint.

[N. F. R. 3152.]

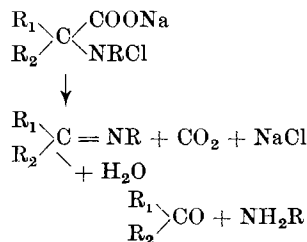
Sitzung vom 22. September

F r. E m i c h - Graz: „Über mikrochemische Gewichtsanalyse.“ Der Vortr. beschreibt ein Filtrierverfahren für kleine Flüssigkeitsmengen, welches er gemeinsam mit Dr. D o n a u ausgearbeitet hat. Es besteht darin, daß man den betr. Tropfen auf ein Filtrierpapierscheibchen („Mikrofilter“) von 6—8 mm Durchmesser bringt, welches horizontal auf einer eben geschliffenen Capillare aufliegt. Ein Aspirator erzeugt den erforderlichen Unterdruck von etwa 20 cm Wasser. Die Filter erhalten einen etwas aufgebogenen, eingefetteten Rand¹⁾. Das Verfahren eignet sich zu qualitativen und quantitativen Bestimmungen, bei letzteren findet die N e r n s t s c h e Mikrowage Verwendung. — Zur Gewichtsbestimmung werden die Filter in der Regel in Platinfolie eingeschlagen und daselbst unmittelbar (d. h. nach Trocknung bei bestimmter Temperatur) oder nach dem Veraschen (das auch in der Platin-„Mappe“ stattfindet) gewogen. Die Genauigkeit der Analysen beträgt in der Regel 0,1—0,4%, der Materialaufwand einige Milligramme, der Zeitaufwand eine halbe Stunde für das Wägen der Substanz, das Filtrieren, Waschen und Wägen des Niederschlags zusammengekommen.

[N. F. R. 3120.]

¹⁾ Vgl. G a w a l o w s k i, Z. anal. Chem. 26, 51.

K. L a n g h e l d: „Über das Verhalten von α -Aminosäuren gegen Natriumhypochlorit und die Bedeutung der Reaktion für die physiologische Chemie.“ Während die Arbeiten E m i l F i s c h e r s der letzten Jahre unsere Kenntnis über die analytische Chemie des Eiweiß wesentlich gefördert haben, sind wir über die Art seiner Ausnutzung im Organismus noch kaum unterrichtet. Wir wissen, daß vor dem Verbrauch eine tiefgehende hydrolytische Spaltung wahrscheinlich bis zu den Aminosäuren stattfindet. Was geschieht aber weiter mit diesen? Vermutlich folgt alsdann zunächst eine Abspaltung des Stickstoffs. Wie die Untersuchungen der Vorgänge bei der Fäulnis- und der Hefegärung zeigen, kann die Desamidierung sowohl unter völliger Erhaltung des sonstigen Moleküls wie unter gleichzeitigem weiteren Abbau vor sich gehen. Von beiden Prozessen sind nur die Anfangs- und Endglieder bekannt, die wichtigen Zwischenphasen aber unbekannt. Beiträge zur Lösung dieser physiologisch interessanten Fragen stehen nach Ansicht des Vortr. besonders von rein chemischen Abbauversuchen an Aminosäuren zu erwarten. Untersuchungen in dieser Richtung liegen bereits von D a k i n und N e u b e r g vor. Sie zeigten, dass Aminosäuren durch H_2O_2 , den elektrischen Strom oder Lichtstrahlen unter Bildung von Aldehyden, Ammoniak und Kohlensäure gespalten werden. Aber auch diese Reaktionen sind nicht ganz durchsichtig. Außerdem scheint ihre praktische Durchführung recht schwierig. Der Vortr. glaubt jetzt, im Natriumhypochlorit ein brauchbareres Mittel für diese Studien gefunden zu haben. Das Reagens wirkt auf Aminosäuren in gleicher Weise ein wie auf einfache Amine. Es bildet daraus je nach den Mengenverhältnissen an Stickstoff mono- oder dichlorierte Derivate. Die Stoffe sind sehr zersetzlich und spalten sich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen ihrer Lösung in charakteristischer Weise. Die Teilungsvorgänge verlaufen am einfachsten bei den Natriumsalzen der Monochloraminosäuren und lassen sich durch folgendes Schema darstellen:

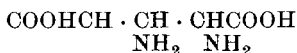


Hierbei kann R_2 und R auch der gleichen Kohlenstoffkette angehören. Es wurden bisher 14 von den im Eiweiß vorkommenden Aminosäuren untersucht. Interessant ist die Bildung

1. von Glykolaldehyd aus Serin,
2. des Amids des Halbaldehyds der Malonsäure aus Asparagin,
3. des Oxyphenylacetaldehyds aus Tyrosin,
4. des Imidazolacetaldehyds aus Histidin,
5. des Pyrolins aus Prolin,
6. des Methylamins aus Sarkosin,
7. des Aretons aus Amidoisobuttersäure.

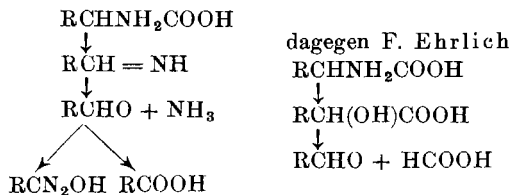
Die Reaktion verläuft unter geeigneten Bedingungen zumeist quantitativ. Es ist dazu nötig, daß die Spaltungsdauer möglichst reduziert wird. Dies erreicht man am einfachsten dadurch, daß man die Lösung des Natriumsalzes der Monochloraminsäure in einen Dampfstrom eintropfen läßt (Experiment). Der glatte Verlauf des Prozesses hat den Vortr. dazu veranlaßt, die Reaktion auf ihre Brauchbarkeit zur Trennung von Ameisensäuregemischen zu prüfen. Trotzdem die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, scheint sie mit Erfolg zum Nachweis derjenigen Aminosäuren, die flüchtige Produkte liefern, herangezogen werden zu können. Es ist dabei besonders vorteilhaft, daß aktive wie inaktive Säure das gleiche Spaltstück liefern.

Es ist dann versucht worden, die Reaktion der rein chemischen Synthese dienstbar zu machen. Es konnte aus Diaminoglutarinsäure



je nach der Verwendung von 2 oder 1 Mol. NaOCl pro Molekül eine Lösung des Dialdehyds der Malonsäure (identifiziert nach Claisen und Streifwolt) oder einen Körper, der die Eigenschaften des Halbaldehyds der Asparaginsäure zeigt, erhalten werden. Die genaue Untersuchung steht aber noch aus.

In welcher Weise lassen sich nun die hier erhaltenen Resultate vielleicht für die Erklärung des Abbaues der Aminosäuren im Organismus ausnutzen? Die bei der Reaktion zuerst beobachtete Spaltung von Aminosäuren unter intermediärer Bildung von Imin legt nahe, daß bei der Hefegärung vielleicht ebenfalls dieses Zwischenglied auftritt, und daß diese durch folgendes Schema zu erklären ist:

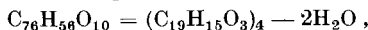


Es wäre demnach der Vorgang eine reine Oxydation. Diese Hypothese umgeht die von Felix Ehrlich bisher als Zwischenprodukt angenommene Oxysäure, die noch nicht experimental nachgewiesen werden konnte. Die Erklärung der Aminosäurespaltung durch Hefe als Oxydation wird noch dadurch gestützt, daß auch die Teilung durch H_2O_2 , auf diese Weise betrachtet, am verständlichsten wird. Wenn man nun einerseits bedenkt, daß höchst wahrscheinlich gleiche Prozesse sich in jedem Organismus abspielen und andererseits die große Reihe höchst reaktiver Körper, die durch dieselbe Reaktion aus Aminosäuren erhalten werden, betrachtet, so muß man die Feinheit der der Zelle zur Verfügung stehenden Stoffe und die einfache und sichere Art ihres Schutzes bis zum Moment des Verbrauches bewundern. [N. F. R. 3066.]

Hans v. Liebig-Gießen: „Über Tetramolekularität in der Fluoresceinreihe.“ Vom Fluorescein ausgehend, gelangt man durch Wegnahme einer sauerstoffhaltigen Gruppe nach der andern zunächst zum Resorcinbenzein



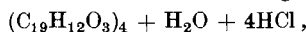
dann zum Phenylfluoron $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$, dann zum 2,4-Dioxytritanon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) : \text{O}$. Gelingt es, Körper darzustellen, welche in die Reihe des 2,4-Dioxytritanons gehören und sich in ihren Eigenschaften an die vorangehenden Körper anschließen, so liegt der Schluß auf eine ähnliche Konstitution der ganzen Reihe nahe. Derartige Körper hat Votr. vor einigen Jahren beschrieben¹⁾. Als Ausgangsmaterial diente dort die Eisessigverbindung eines Körpers



aus der zwei Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{O}_{10}$, ferner Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{76}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$, $\text{C}_{76}\text{H}_{54}\text{O}_9$, $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_8$, $\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{O}_7$, $\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{O}_7$ und $\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{O}_6$ erhalten wurden, schön krystallisierende, gut unterschiedene Körper, welche sich durch Erhitzen nicht ineinander überführen lassen, zum Teil die gleichen, zum Teil verschiedene Derivate geben, von denen insbesondere die verschiedenen Oxoniumsalze charakteristisch sind. Ebenso mannigfaltig wie die Basen sind die dargestellten Acetylverbindungen; es konnten, auf das Molekül $(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4$ bezogen, 2 Diacetylverbindungen, 2 Tetraacetylverbindungen, ferner eine Tri-, eine Penta-, eine Hepta- und eine Oktoacetylverbindung erhalten werden. In dieser Reihe ist ein Zweifel an der Tetramolekularität der Verbindungen (4 Tritankerne) kaum möglich. Bei der Darstellung des Resorcinbenzeins nach Doeber und Cohn²⁾ werden außer einem vierten farbigen isomeren Körper mit anderer Hydroxylstellung 3 Resorcinbenzeine erhalten, deren verschiedene Zusammensetzung nach dem Umkrystallisieren in Alkohol folgende Tabelle zeigt:

im Exsiccator	getrocknet auf Wasserbad	bei 140°
1. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + 4 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ Resorcinbenzein
2. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + H_2O + 3 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + H_2O + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + H_2O α -Hydroresorcinbenzein
3. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + H_2O + 2 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + H_2O + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4$ + H_2O β -Hydroresorcinbenzein

Resorcinbenzein und α -Hydroresorcinbenzein sind sich sehr ähnlich; β -Hydroresorcinbenzein unterscheidet sich durch die braunrote Farbe und den blauen Glanz der Krystalle, auch der seines Oxoniumsalzes schon äußerlich von den beiden anderen. Die Chlorhydrate des α - und β -Hydroresorcinbenzeins haben die Zusammensetzung



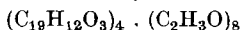
¹⁾ Die dortige Annahme einer 2,6-Stellung der beiden Hydroxylgruppen hat sich als unnötig erwiesen, da sich die Acetylverbindungen auch ohne Wasserabspaltung zwischen Acetylgruppe und Methancarbinol deuten lassen.

²⁾ Was Doeber und Cohn als Resorcinbenzein beschrieben haben, sind Mischkrystalle von Resorcinbenzein, Eisessigresorcinbenzein und Dioxibenzophenon.

die Essigverbindung hat die Zusammensetzung



Außer der normalen Acetylverbindung

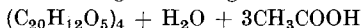


wurde noch eine zweite Acetylverbindung von der Zusammensetzung $[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3]_4 + 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ erhalten. Die normale Acetylverbindung teilt mit den Acetylverbindungen der Dioxytritanonreihe die Eigentümlichkeit, beim Kochen mit Äthyl- oder Methylalkohol unter Wasserabspaltung Äthyl- oder Methylalkohol aufzunehmen, wobei sich Verbindungen bilden, welche eine ebenso eigentümliche Mittelstellung zwischen echtem Äther und Krystallalkoholverbindung einnehmen, wie die Monoeisessigverbindungen zwischen echten Acetylverbindungen und Krystalleisverbindungen. Diese Alkoholverbindungen haben noch eine zweite Eigentümlichkeit mit denen der Dioxytritanonreihe gemeinsam; erhitzt man sie auf ihren Schmelzpunkt, so gehen sie ohne Alkoholverlust in neue Modifikationen über, die um etwa 60° niedriger schmelzen. Beim Erwärmen mit 10% Kalilauge auf dem Wasserbade werden die Resorcinbenzeine zum Teil in Dioxybenzophenon und Resorcin gespalten, zum Teil gehen sie in ihr Reduktionsprodukt

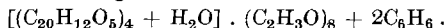


über, eine Reaktion, welche kaum anders als durch Zerfall eines höher molekularen Körpers zu erklären ist.

Vom Fluorescein existieren außer der bekannten roten Form $C_{20}H_{12}O_5$ aus Alkohol zwei gelbe Formen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5$ und $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + H_2O$. Charakteristisch für die Tetramolekularität ist wieder die Eisessigverbindung $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + CH_3COOH$; rote, in Eisessig fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadelchen oder Blättchen. Außerdem leitet sich vom Hydrat eine zweite Eisessigverbindung ab:

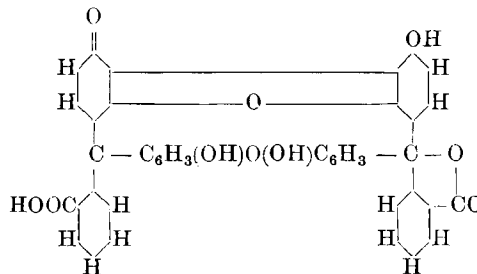


ab, gelbe blauglänzende Blättchen, die in Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich sind. Die bekannte Acetylverbindung des Fluoresceins ($C_{20}H_{12}O_5$) · (C_2H_3O)₂ weicht von den Verbindungen des Resorcinbenzeins und der Dioxytritanonreihe insofern ab, als sie keine Verbindungen mit den Lösungsmitteln eingeht; man kann aber aus dem Hydrat eine Acetylverbindung erhalten, welche diese Eigenschaft wieder besitzt. Die Kristalle aus Benzol besitzen z. B. die Zusammensetzung

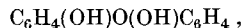


Das Reduktionsprodukt des Fluoresceins, das Baeyer als Lack erhalten hat, wurde von Herzog aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 125—127° gewonnen. Aus wässrig-alkoholischer Lösung krystallisiert es in der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_6 + 2H_2O$ in glänzenden, farblosen Blättchen. Es teilt mit den Reduktionsprodukten des Resorcinbenzeins und der Dioxytritanonreihe die Eigenschaft, in besonders schönen und großen Krystallen, die Benzol enthalten, aus Benzol herauszukommen. Während aber die Krystalle der Dioxytritanonreihe auf 4 Tritanmoleküle nur 1 Benzol, die des Resorcinbenzeins 2 Mol. Benzol enthalten, schließen die des Fluoresceins 8 Mol.

Benzol ein; die Krystalle verwittern trotz des hohen Benzolgehaltes bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Das reine Fluorescein $C_{20}H_{12}O_5$ schmilzt bei 253—254°. Da die Körper der Dioxytitanonreihe nur äußere Äther des Resorcins sein können, würde man durch Analogieschluß für das Fluorescein zu einer Mindestmolekularformel folgender Konstitution gelangen:



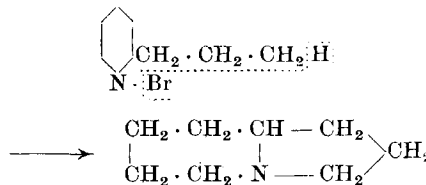
Erhitzt man das Monokaliumsalz des Fluoresceins trocken, so zerfällt es in zwei Teile, der eine Teil entspricht dem von Barth und Weidel dargestellten grünfluoreszierenden Resorcinäther



und wäre durch Herausnahme der Mittelgruppe zu erklären. Der zweite aus Alkohol in seidenglänzenden, bräunlichweißen Nadelchen, aus Äther in mehr gelblichen Blättchen krystallisierende Körper, der sich in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz löst, zeigt die Zusammensetzung des dann übrig bleibenden Restes $C_{28}H_{16}O_7$. Erhitzt man Dioxymbenzoylbenzoesäure über ihren Schmelzpunkt, so entsteht ein in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz löslicher Körper, den A. v. Baeyer für Fluorescein angesprochen hat. In Wirklichkeit wird Fluorescein nur in ganz geringer Menge gebildet; die Hauptmasse bildet ein neuer Körper, der in seinen Eigenschaften mit dem oben erwähnten grünfluorescierenden Körper aus dem Monokaliumsalz des Fluoresceins übereinstimmt. In der That ist die Bildung des Körpers $C_{28}H_{16}O_7$ aus 2 Mol. Dioxymbenzoylbenzoesäure mindestens ebenso einleuchtend wie die des Fluoresceins. Die beim Schmelzen der Dioxymbenzoylbenzoesäure beobachtete Phthalsäureabspaltung erfolgt wahrscheinlich erst sekundär aus dem Körper $C_{28}H_{16}O_7$.

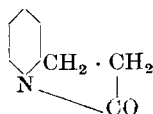
[N. F. R. 3159.]

K. Löffler - Breslau: „Über eine neue Bildungsweise N-alkylierter Pyrrolidinderivate.“ A. W. Hoffmann erhielt bei der Behandlung von Kodein in alkalischer Lösung mit Brom das Bromkodein, welches unter der Einwirkung von Schwefelsäure Bromwasserstoff abspaltete und in eine Verbindung überging, die Conecine genannt wurde.

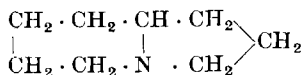


Diesen Körper erhielt Votr. auch auf andere Weise bei seinen Versuchen über die Ermittlung der Konstitution des Conhydrins. Er ging aus von der

α -Akrylsäure, welche zunächst in die $\bar{\alpha}$ -Piperidylpropionsäure übergeführt wurde, die bei 200° in ihr inneres Anhydrid überging, welches Votr. Piperonidon nannte.

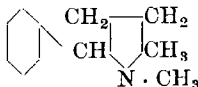


Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gelangte er zur Base, die dann in analoger Weise, wie Hoffmann es beim Kodein tat, in die Bromverbindung übergeführt wurde. Diese gab dann unter der Einwirkung von Schwefelsäure die Verbindung

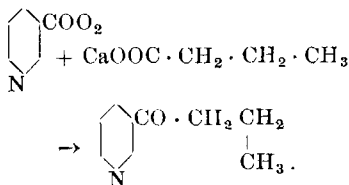


die Votr. als Piperonidin bezeichnete, und die auch erhalten wurde, wenn man bei der Synthese von Akrylsäureester ausging, und die sich vollständig identisch mit dem Conecein erwies. Diese Synthese zeigt die leichte Bildungsweise fünfringiger Systeme, während ein Viererring viel schwerer gebildet wird, denn bei ganz analogem Vorgehen zersetzt sich die Piperidyllessigsäure ohne Ringbildung.

Votr. untersuchte nun, ob die Fünfringbildung auch in der aliphatischen Reihe so leicht vor sich gehe, und es zeigte sich, daß die Reaktion sehr weitgehend ist. So gibt das Methylbutylamin bei der Behandlung mit alkalischer Bromlauge und folgender Einwirkung von Schwefelsäure ein am Stickstoff methyliertes Pyrolidin. Die Bildung des Pyrolidinringes wird auch nicht durch Anwesenheit des Pyridinringes gehindert. Die Nicotinverbindung



gibt bei der Spaltung eine ungesättigte Verbindung, welche, zum Dihydromethylnicotin reduziert, nach der Bromierung und Schwefelsäurebehandlung wieder Ringschluß zu Nicotin gibt. Auf Grund dieser Erscheinung hofft Votr., zum Nicotin zu gelangen, ausgehend vom nicotinsäuren Calcium, welches bei der Destillation mit buttersaurem Calcium das Keton liefert:



Durch Reduktion desselben zum sekundären Alkohol, Umwandlung ins Bromid und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure dürfte dann wohl Ringschließung zum Nicotin eintreten. Votr. will dann versuchen, diese Reaktion auf den Sechsring zu übertragen, welcher in der Stabilität dem Fünfring gleichkommt, dessen Bildungsweise aber schwerer vor sich geht. [N. F. R. 3160.]

C. Harries-Kiel: „Über Reaktionen mit Ozon.“ Bei den organischen Verbindungen sind

zwei Reaktionen des Ozons zu unterscheiden. Es tritt entweder Anlagerung von O₃ ein wie bei den ungesättigten Verbindungen unter Bildung von Ozoniden, oder der Ozon zerfällt in Sauerstoff. Bei ungesättigten Carbonylverbindungen können beide Reaktionen vereint auftreten; es bilden sich dann die Perozonide, die mit Wasser einfache Ozonide geben. Auch bei Kohlenwasserstoffen können höhere Sauerstoffverbindungen auftreten, indem die Ozonide in Tetraozonide übergehen. Nach L a d e n b u r g ist im Ozon noch eine Verbindung anzunehmen. Votr. untersuchte das Verhalten des Propylens und Äthylens gegen Ozon, und es zeigte sich, daß man mit nicht zu hochprozentigem Ozon das normale Ozonid erhält. Sowohl das Propylen als das Äthylenozonid sind sehr explosiv und ihre Analyse ist daher sehr schwierig. Die Bestimmung gelang jedoch, wenn man die Substanz in ein Röhrchen einfüllte, dieses in ein Verbrennungsrohr brachte und in Kieselgur einbettete. Bei Erwärmen destillierte das Ozonid in die Kieselgur und konnte sodann bestimmt werden. Daß bei den Peroxyden nicht zunächst Aufspaltung des Ozons erfolgt, ergibt sich daraus, daß das Nonylsäureperoxyd, das aus der Ölsäure erhalten wurde, verschieden ist von dem Peroxyd, das durch Anlagerung von Sauerstoff an den entsprechenden Aldehyd entsteht.

Die Frage Prof. L i p p m a n n s, wie sich diese Ozonide gegen Jodkalium verhalten, beantwortete Votr. dahin, daß eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffes auf diese Weise nicht möglich sei, da mehrere Reaktionen nebeneinander laufen. [N. F. R. 3161.]

R. L o e b e - Weidmannslust: „Diffusion und Kohlenstoffwanderung.“ Votr. beschrieb zunächst die Vorgänge bei Diffusion bei Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern. Für die Metallographie sind besonders die durch Diffusion entstandenen Legierungen wichtig. Aufschluß über die Erstarrung geben die Abkühlungskurven, welche Votr. sodann eingehend erörtert. An der Hand der Zustandsdiagramme bespricht er die Verhältnisse beim Eisenkohlenstoffsystem. Es kann nicht nur Kohlenstoff in Eisen diffundieren unter Carbidbildung, sondern es kann auch Kohlenstoff auswandern und dieser Entkohlungsvorgang dient zur Herstellung von schmiedbarem Guß. Sodann bespricht Votr. die Bildung von Graphit und Temperkohle aus Carbid. [N. F. R. 3162.]

Abteilung Va.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Sitzung, am 21. September vormittags.

E. L u d w i g: „Neuere Mitteilungen aus forensischer Chemie.“ Votr. spricht über Darstellung reiner Reagenzien, vor allem arsenfreier Salzsäure, für die er eine Methode angibt. Er betont die Vorteile der Verwendung möglichst einfacher Analysenmethoden, bei denen man die geringste Anzahl Reagenzien braucht, die alle Spuren von mehr oder weniger Verunreinigungen enthalten. Er belegt das mit einem Beispiel aus eigener Praxis, wo er in allen untersuchten natürlichen Wässern minimale Spuren von Blei nachwies, die, wie sich

später herausstellte, der zum Ansäuern verwendeten Essigsäure entstammten.

H. Wichmann: „Herstellung von Rein-kulturen im Großen für wissenschaftliche und technische Zwecke.“ Lange Zeit war der Pasteur-kolben der für Laboratorien zweckmäßigste Apparat. Aus Kupfer gefertigt, wurden Größen bis zu 5 l Inhalt gebaut. Leider läßt sich dieser Apparat nicht in kontinuierlichem Betriebe halten. Hansen hat zuerst eine in dieser Hinsicht so mustergültige Anlage konstruiert, daß sie für alle späteren als Vorbild diene. Jede solcher Anlagen besteht aus 2 Gefäßen, 1 Anstellapparat und 1 Sterilisator, beide können als Gärapparate benutzt werden.

Lindner - Berlin baut solche für die meisten Laboratorien zweckentsprechenden Apparate mit einer Leistungsfähigkeit von 1 kg Hefe.

Auch für den Großbetrieb hat Hansen die ersten Anlagen konstruiert, bestehend aus Sterilisator und Gärzylinder. Lindner liefert solche mit einer Fassung von 5 hl.

Im Großen muß weit mehr Rücksicht auf Zusammensetzung der Nährflüssigkeit genommen werden. Diese muß nicht bloß dem betreffenden Organismus angepaßt sein, sondern muß auch dem Zweck der Kultur entsprechen. Für Brauereihafen wird Bierwürze genommen, aber stärkere Würze als im Betriebe vorhanden ist, um eben eine kräftige Gärung anzuregen. Sehr wichtig ist die Temperatur. Man wird unter dem Temperaturoptimum bleiben und die Kultur mehr der Betriebstemperatur anpassen müssen. Ferner ist das Alter der Kultur von Belang. Sie ist dann am kräftigsten, wenn die meisten Zellen sich im Maximum der Vermehrung befinden. Um das in Brauereien oft auftretende Degenerieren der Hefe auszuschalten, darf man die Lebensfähigkeit nicht zu sehr forcieren. Auch Hopfenharz, das sich in den Apparaten allmählich ansammelt, wirkt hemmend auf die Kulturen ein. Modifikationen an den Apparaten gestatten es, diesen Übelstand zu vermeiden.

A. Stutzer: „Über die Ablauge der Sulficellulosefabriken.“ (Siehe Aufsatz S. 1999.)

Abteilung Vb.

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Sitzung am 21. September vorm.

Dr. M. Popp - Oldenburg: „Truefood-Produkte.“ Nach dem sog. Truefoodverfahren werden flüssige Nahrungsmittel, wie Milch, Eier, Blut, Fruchtsäfte usw. ohne Zusatz von Chemikalien getrocknet. Das Verfahren ist kurz das folgende: Nach dem Konzentrieren der Flüssigkeiten im Vakuum bei 80° werden dieselben mittels komprimierter Luft zu einem feinen Sprühregen verstäubt. Der Nebel wird in einen Strom heißer Luft (75—80°) eingeblasen, wo jedes Tröpfchen sofort und für sich allein getrocknet wird. Der Luftstrom trägt die getrocknete Masse in Sammelkammern, wo das fertige Produkt verpackt wird. Auf diese Weise ist es möglich, ein vollkommen lösliches Milchpulver herzustellen, was für die Verwertung der Magermilch von allergrößter Bedeutung sein dürfte. Glaubt man doch, bei Ver-

arbeitung genügender Quantitäten das Magermilchpulver so billig herstellen zu können, daß es als Kraftfuttermittel Verwendung finden kann.

Es ist beabsichtigt, in aller Kürze in Oldenburg eine solche Milchpulverfabrik zu errichten.

Dr. M. Popp - Oldenburg: „Die Bewertung der Marschweiden.“ Im Gegensatz zu dem Ackerlande, wo der Ertrag durch die Ernte der betr. Früchte repräsentiert wird, läßt sich auf Weiden der Ertrag nur durch die Wägung der auf den Flächen geweideten Tiere feststellen. Versuche über die Bewertung der Marschweiden sind zwar bereits früher angestellt worden, die erhaltenen Resultate beruhen jedoch nur auf Schätzungen. Dagegen sind im Herzogtum Oldenburg in den Jahren 1902—1906 umfangreiche Wägungen (mindestens 6000) an Weidetieren, bei Ochsen und Kühen vorgenommen worden, nach denen ein Hektar Weideland sich auf rund 350 M (Rohertrag) bewertet.

Abteilung XIII.

Pharmazie und Pharmakognosie.

Sitzung, Montag, den 20. September, nachmittag.

A. Jolles - Wien: „Über den Nachweis der Pentosen im Harn.“ Die Bialsche Probe ist zum Nachweis der Pentosen im Harn nur dann geeignet, wenn das Reagens mit dem Harn ca. 1 Minute erhitzt wird. Hierbei fällt die Probe auch bei einer Reihe von im Harn beobachteten Glykuronsäuren positiv aus. —

Es ist daher zur Sicherstellung der Diagnose „Pentosurie“ noch eine zweite Methode heranzuziehen. Hierzu eignet sich entweder die Schmelzpunktbestimmung des Osazons, welche jedoch nur bei Abwesenheit anderer Zuckerarten in Frage kommt, oder die vom Vortr. vorgeschlagene Methode, welche auf der Destillation des Phenylhydrazinniederschlags mit Salzsäure und Prüfung des Destillates mit Orcin beruht. Die Methode ist sehr empfindlich und gestattet, noch 0,05% Pentose nachzuweisen. Für im analytischen Arbeiten weniger Geübte empfiehlt es sich, statt 15 ccm Harn 30 ccm oder ev. 50 ccm Harn zu verwenden, und diese Quantitäten in einem Bechergläschen oder Erlenmeyerkölbchen mit 2 oder 3 g salzsaurem Phenylhydrazin und 4 oder 6 g Natriumacetat zu versetzen und in der früher beschriebenen Weise weiter zu behandeln. — Das Jolles'sche Verfahren hat den Vorzug, daß die im Harn vorkommenden Hexosen (Dextrose, Lävulose), sowie Lactose und Maltose die Reaktionen nicht geben. Freie Glykuronsäure gibt bekanntlich die Orcinreaktion. Diese kommt aber im Harn niemals vor, die gepaarten Glykuronsäuren gehen aber mit dem Phenylhydrazin keine Verbindungen ein. Demzufolge ist die Probe in solchen Fällen, wo eine Modifikation nicht in Frage kommt, für Pentosen charakteristisch. Hingegen kann nach Verabreichung gewisser Medikamente in größeren Quantitäten, z. B. Menthol und Morphinum, die im Harn als sehr leicht abspaltbare gepaarte Glykuronsäuren ausgeschieden werden, die Methode positiv ausfallen. Aber abgesehen davon, daß es sich in der Regel feststellen läßt, ob der betreffende Patient

irgend ein Medikament erhalten hat, läßt sich aus der Polarisation des Harns vor und nach dem Kochen mit Säuren, und sofern Dextrose zugegen ist, aus der Polarisation nach der Vergärung die Anwesenheit gepaarter Glykuronsäuren sicherstellen.

Vortr. glaubt daher, sein Verfahren als orientierende Probe zur Feststellung einer Pentosurie neuerdings wärmstens empfehlen zu können.

A. Jolles - Wien: „Über den Nachweis der Lävulose im Harn.“ Die Seliwanoffsche Probe ist zum Nachweis geringer Lävulosemengen im Harn nicht geeignet. Auch die Modifikation von Borchardt hat sich nicht bewährt. Wird nur einmal kurz aufgeköcht, dann ist sie nicht genügend empfindlich, wird etwas länger gekocht, dann geben auch Dextroselösungen ein positives Resultat. Daher hat auch Voit in diabetischen Harnen oft eine positive Borchardtsche Probe erhalten und irrtümlicherweise auf eine „diabetische Lävulose“ geschlossen. —

Wird nach Ihl und Pechmann Lävulose mit konz. alkoholischer Lösung von Diphenylamin und etwas Salzsäure gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit gelbgrün, dann dunkelblau. Diese Probe ist in reinen wässrigen Lävuloselösungen sehr empfindlich; es konnte in 0,005%igen Lösungen beim Kochen nach ca. 50—60 Sekunden noch eine deutliche lichtblaue Färbung konstatiert werden. Auch Dextroselösungen geben eine positive Ihl-Pechmannsche Reaktion, jedoch liegt die unterste Grenze bei 0,25% Dextrose, indem nach 70—90 Sekunden beim Kochen nur noch eine minimale Blaufärbung wahrzunehmen ist.

Auf Grund eingehender Versuche empfiehlt Prof. Jolles die Ihl-Pechmannsche Reaktion in folgender Modifikation zum Nachweis der Lävulose im Harn.

Harne, die keine Dextrose oder Dextrose bis zu 2,5% enthalten, werden zehnfach verdünnt. Zur Reaktion versetzt man 1 ccm des verd. Harns mit 8—10 Tropfen einer 20%igen alkoholischen Diphenylaminlösung und 1 ccm konz. Salzsäure und erhält die Probe ca. 60 Sekunden im Kochen. Bei Abwesenheit von Lävulose tritt keine Färbung auf, während bei Anwesenheit von noch 0,05% Lävulose schon nach ca. 40 Sekunden eine deutliche Blaufärbung wahrnehmbar ist.

In Harnen mit mehr als 2,5% bis zu 5% Dextrose tritt ceteris paribus bei zwanzigfacher Verdünnung nach 60 Sekunden keine Färbung auf, während bei Vorhandensein von 0,1% Lävulose schon nach ca. 40 Sekunden langer Kochdauer eine deutliche positive Reaktion wahrnehmbar ist. — [N. F. R. 3062.]

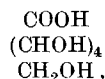
A. Jolles - Wien: „Über den Nachweis der Glykuronsäuren im Harn.“ Die Isolierung der Glykuronsäuren aus dem Harn ist ziemlich schwierig und erfordert große Harnmengen.

Ein gut geeignetes Mittel zur Abscheidung der Glykuronsäure ist das von Neuberg vorgeschlagene p-Bromphenylhydrazin, welches jedoch die Anwesenheit erheblicher Glykuronsäuremengen voraussetzt. Eine einfache Methode, Glykuronsäure im Harn nachzuweisen, hat P. Mayer vorgeschlagen; sie beruht auf der Polarisation vor und nach der Spaltung der gepaarten Glykuronsäuren, sowie auf der positiven Orcin-

reaktion nach der Spaltung. Allerdings ist die Methode, worauf P. Mayer selbst und Neuberg hingewiesen haben, nicht einwandfrei.

Im vorigen Jahre hat nun P. Tollens - Göttingen für den Glykuronsäurenachweis eine neue Reaktion mit Naphthorescin und Salzsäure in Vorschlag gebracht. Diese Reaktion hat C. Tollens - Kiel speziell für den Nachweis der Glykuronsäure im Harn ausgearbeitet und sehr empfohlen. Nach seinen Angaben werden 5 ccm Harn mit etwas Naphthorescin und 5 ccm rauchender Salzsäure gekocht, abgekühlt und dann mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt, wobei der Äther bei Gegenwart von Glykuronsäuren sich derart dunkelblau bis rötlichviolett färbt, daß man aus der Stärke der auftretenden Färbung annähernd eine Glykuronsäurevermehrung konstatieren kann. Bei geringen Mengen von Glykuronsäuren im Harn müssen dieselben vorerst mit Bleizucker oder Bleiessig gefällt und mit dem Niederschlag die Reaktion ausgeführt werden. Die Nachprüfung ergab zunächst, daß die Tollenssche Reaktion äußerst empfindlich ist, indem sie noch bei 0,0006%iger reiner Glykuronsäurelösung positiv ausfällt und überdies als eine spezifische Reaktion zu bezeichnen ist, da weder Pentosen, noch andere Zuckerarten diese Reaktion geben.

Allerdings hat Prof. Jolles konstatiert, daß ein anderes Oxydationsprodukt der Dextrose, nämlich die Gluconsäure



noch in 0,1%igen Lösungen eine sehr deutliche Tollenssche Reaktion liefert.

Jedoch ist die Gluconsäure im menschlichen Harn mit Sicherheit bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Zu den Substanzen, welche die Reaktion ungünstig beeinflussen, gehören Dextrose und die aliphatischen Aldehyde, die jedoch durch den Nachweis der Glykuronsäuren in dem mit Wasser ausgewaschenen Bleiniederschlag eliminiert werden können.

Unter den zahlreichen zuckerfreien Harnen, die der Tollensschen Reaktion unterworfen wurden, kamen auch solche vor, bei welchen die Reaktion in beiden Ausführungen nur sehr schwach oder sehr undeutlich ausfiel. Die nähere Prüfung ergab, daß bei der Tollensschen Reaktion keine vollständige Spaltung der gepaarten Glykuronsäuren eintritt.

Wurden jedoch die Harne mit dem gleichen Volumen 5%iger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde gekocht, dann gaben die so vorbereiteten Harne eine intensive, charakteristische Ätherfärbung. Es ist somit kein Zweifel, daß die von C. Tollens vorgeschlagene Art der Ausführung der Reaktion im Harn nicht immer gestattet, aus der Stärke der auftretenden Färbung einen richtigen Schluß auf die Größe der Glykuronsäurevermehrung zu ziehen.

Desgleichen erscheint auch die von C. Tollens kürzlich in der Zeitschrift für physiologische Chemie empfohlene direkte colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Glykuronsäure im Harn nicht geeignet. Die

von C. T o l l e n s empfohlene Reaktion muß nach J o l l e s derart modifiziert werden, daß sie nur in den mit verd. Schwefelsäure wie angegeben vorbehandelten Harnen ausgeführt wird. —

Besonders erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, in einer größeren Anzahl diabetischer Harne Glykuronsäure mit dem C. T o l l e n s schen Reagens nachzuweisen. — [N. F. R. 3060.]

D i s k u s s i o n. Prof. M o e l l e r richtet an den Vortr. die Frage, ob ein Unterschied in dem Auftreten von Lävulose im Harn nach dem Genuß verschiedener Früchte zu bemerken sei, und bittet um Angaben über den Gehalt der verschiedenen Früchte an Lävulose. Vortr. setzt darauf die Unterschiede zwischen alimentärer Lävulosurie und der genuinen Lävulosurie auseinander und meint, daß die ganze Frage vom ärztlichen Standpunkt ungeklärt sei. Jedenfalls wäre es angezeigt, auch dem Auftreten von Lävulose im Harn Bedeutung beizulegen, insbesondere komme die Lävulosurie bei Leberkranken vor, worauf auch eine diagnostische Probe von Prof. S t r a u ß - Berlin gegründet sei. Einen besonderen Gehalt an Lävulose sollen die Kirsche und bestimmte Apfelsorten haben.

Prof. Dr. P a b i s c h - Wien: „Über Pfeilgiftpflanzen.“ Vortr. weist darauf hin, daß sich zu allen Zeiten und in allen Gegenden der Erde die unkultivierten Völker verschiedener Pfeilgifte bedienen haben; meist sind diese Pfeilgifte aus dem Milchsaft von Pflanzen bereitet. Ihre Darstellung erfolgte mit einem geheimnisvollen Nimbus der Arzneimitt Zubereitung durch die Priester. Sie haben meistens eine dunkelbraune Farbe, extraktartige Konsistenz, sind im Wasser und Alkohol löslich und schmecken bitter. Unter dem Mikroskop lassen sich leicht Fragmente der Drogen, aus denen sie hergestellt wurden, erkennen. Die wirksamen Bestandteile sind Alkaloide oder Glykoside, die nach einem Verfahren von S t a s s - O t t o , das G e i g e r verbesserte, ermittelt werden können. In den letzten Jahrzehnten sind unsere Kenntnisse über die Pfeilgifte gestiegen, und es hat sich herausgestellt, daß sich manche Substanzen unter ihnen finden, die auch im Arzneischatze Aufnahme gefunden haben. Der Verf. nennt nun Stammpflanzen der wichtigsten Gifte, wie sie in Asien, Afrika und Südamerika verwendet werden. An den Vortrag schließt sich eine Diskussion an, in der Herr Dr. M i t t l a c h e r eine Anfrage über die Verwendung von Capsicum zur Pfeilgiftbereitung an den Vortr. richtet, die dieser dahin beantwortet, daß das Capsicum nur als Füllmasse Verwendung findet.

A. Z u c k e r - Dresden: „Sauerstoffbäder.“ Von den sog. moussierenden Gasbädern haben bis jetzt nur zwei dauernde Verwendung als balneologische Hilfsmittel gefunden: Das Kohlensäure- und das Sauerstoffbad. Daß das erstere sich ungleich größerer Anwendung erfreut, liegt an der seit Jahren inszenierten Propaganda seitens der Badeorte mit natürlichen kohlensaurigen Quellen und an der immer mehr vervollkommenen Beschaffenheit der künstlichen Kohlensäurebäder, welche zum großen Teil für die Badekuren im Hause sich als recht brauchbar erwiesen haben.

Ungleich schwieriger liegen die Verhältnisse beim Sauerstoffbad, weil es Badeorte mit natürlichen Sauerstoffbädern nicht gibt, und die künstlichen Bäder recht mangelhaft waren. Andererseits wurde doch in medizinischen Kreisen der Wunsch geäußert, an Stelle der Kohlensäurebäder, die von manchen Patienten schlecht vertragen werden, wirksame Sauerstoffbäder zu besitzen. Maßgebend hierbei war auch der Gedanke, daß die Inhalation des Sauerstoffes im Gegensatz zu der Kohlensäure günstige Wirkungen haben muß, was besonders für Herzkranken immerhin wichtig ist.

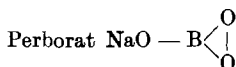
Die Indicationen der Kohlensäurebäder decken sich wohl in einigen Punkten mit denen der Sauerstoffbäder. Nach L a q u e u r und anderen Autoren kann es aber keinem Zweifel unterliegen, daß die Wirkung des Sauerstoffbades erheblich von der des Kohlensäurebades abweicht; so fehlt z. B. bei den Sauerstoffbädern die Rotfärbung der Haut nach dem Bade vollständig, was nach W i n t e r n i t z der rhythmischen Kontraktion der oberflächlichsten Hautmuskeln im Sauerstoffbad zuzuschreiben ist. Die therapeutische Verwendung der Sauerstoffbäder ist nicht neueren Datums, sondern liegt schon längere Zeit zurück; war aber im Gegensatz zu den Sauerstoffinhalationen allmählich, fast ganz in Vergessenheit geraten. Der Grund lag darin, daß, wie bereits erwähnt, die früher benutzten Sauerstoffbäder wirkungslos waren und deshalb nur suggestive Bedeutung hatten.

Die Schwierigkeit, wirksame Sauerstoffbäder herzustellen, lag auf technischem Gebiet. Die früher gebrauchten Sauerstoffbäder wurden in der Weise hergestellt, daß komprimierter Sauerstoff aus besonderen eisernen Druckbehältern durch ein Röhrensystem in, d. h. durch das Badewasser gepreßt wurde. Das Absorptionsvermögen des Wassers für Sauerstoff ist jedoch ein so minimales, daß ein derartiges Bad als gänzlich unwirksam bezeichnet werden muß. Auch sind die Gasblasen in einem solchen Bade viel zu groß, um einen wirksamen Reiz auf die Haut auszuüben. Auch wenn man annehmen will, daß die Haut des menschlichen Körpers eine gewisse Resorptionsfähigkeit für in Wasser gelösten Sauerstoff besitzt, dürften von diesem an und für sich schon geringen Quantum nicht mehr als Spuren zur Wirkung kommen, von einer eigentlichen Heilwirkung kann also nicht die Rede sein. Nach den Untersuchungen von S a l o m o n nimmt der Körper aus dem in Wasser gelösten Sauerstoff durch die Haut nur wenig auf, so daß eine eventuelle Wirkung der Sauerstoffbäder durch Sauerstoffabsorption durch die Haut nicht recht erklärlich erscheint. Nach T o r n a l kann die menschliche Haut höchstens 5% unseres ganzen Sauerstoffbedarfs aufnehmen.

Ein bemerkenswerter Fortschritt war deshalb der Vorschlag von S a r a s o n , künstliche Sauerstoffbäder mit n a s c i e r e n d e m Sauerstoff herzustellen, weil der Sauerstoff dann in ganz kleinen Perlen in das Badewasser eintritt. Hierzu waren zwei Wege möglich, die Verwendung von Natriumsuperoxyd und die von Natriumperborat als Sauerstoffträger. Alle Versuche, das erstere billige Produkt zu Bädern zu verwenden, haben sich als wenig aussichtsvoll erwiesen. Die sehr explosible Eigenschaft des Natriumsuperoxyds kann zwar durch

Zusatz von Natriumbicarbonat, Schmelzen mit Salpeter und andere vorgeschlagene ähnliche Methoden gemildert werden, stets bleibt aber die unangenehme Ätzwirkung, die begrenzte Haltbarkeit und der schädigende Einfluß auf die Metallwannen. Dagegen haben wir in dem Natriumperborat eine Substanz, welche sich vorzüglich zu Sauerstoffbädern eignet.

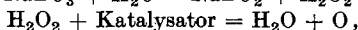
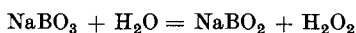
Natriumperborat $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ zählt zu den sog. echten Persalzen, die sich aus Peroxyden mit den verschiedenen Säuren bilden; sie besitzen die charakteristische Gruppe $-\text{O}-\text{O}-$.



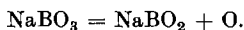
Natriumperborat ist infolge seiner Haltbarkeit ein vorzügliches Mittel, das Wasserstoffsuperoxyd in vielen Fällen zu ersetzen. Löst man das Salz in Wasser, so erhält man eine Lösung von Natriummetaborat und freiem Wasserstoffsuperoxyd. Es ist in Wasser schwer löslich 2,5 : 100 bei 15° und wurde zuerst von T a n a t a r (1898), sowie von M e l o k o f f und P i s s a r j e w s k y dargestellt. Man kann Natriumperborat nach folgenden Methoden herstellen:

1. durch Elektrolyse einer konz. Natriumorthoboratlösung (T a n a t a r);
2. aus Borsäure und Natriumsuperoxyd;
3. durch Umsetzen von Boraten mit Percarbonaten;
4. aus Boraten und Wasserstoffsuperoxyd.

Der sog. Perborax ist nicht identisch mit dem Natriumperborat und besitzt die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8$, ähnelt also dem Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, er enthält nur 4% aktiven Sauerstoff und ist deshalb für Sauerstoffbäder nicht verwendbar. Wenn man der wässerigen Lösung des Natriumperborats katalytisch wirkende Substanzen zusetzt, so wird der labile Sauerstoff in statum ascendi abgespalten:



nicht, wie S a r a s o n behauptet, direkt nach der Formel



Gestatten Sie mir bei dieser Gelegenheit etwas näher auf die Katalyse selbst einzugehen.

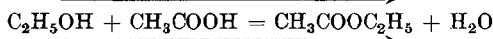
Die Bezeichnung Katalyse ist durchaus nicht neueren Datums, sondern wurde bereits im Jahre 1835 von B e r z e l i u s in die Chemie eingeführt. Er bezeichnet als Katalyse die Ursache der Zersetzung, bei welcher die einwirkenden Körper keine Veränderung erleiden oder wenigstens nach Beendigung der Reaktion sich in demselben Zustande befinden wie zuvor.

Außer B e r z e l i u s hat sich besonders S c h ö n b e i n mit der Erforschung katalytischer Erscheinungen beschäftigt. Er untersuchte die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch anorganische Salze und konstatierte die gleichen Wirkungen bei organischen Fermenten wie: Kleber, Diastase, Hefe usw.

Das Zeitalter L i e b i g s hat die Auffassungen von B e r z e l i u s und S c h ö n b e i n bezüglich der katalytischen Erscheinungen hartnäckig bekämpft. L i e b i g selbst erklärte die Erscheinungen durch die Eigenschaften pulveriger und eckiger

Körper, die Gasentwicklung zu befördern: Er faßte sie lediglich als eine Folge des mechanischen Trägheitsgesetzes auf. Erst mit der fortschreitenden Entwicklung der physikalischen Chemie kam man wieder auf die S c h ö n b e i n s c h e n Untersuchungen zurück.

O s t w a l d hat den Begriff der Katalyse in folgender, jetzt allgemein akzeptierter Form festgelegt: Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne in den Endprodukten einer chemischen Reaktion zu erscheinen, deren Geschwindigkeit verändert, ein solcher Vorgang selbst heißt Katalyse. Er unterscheidet in der Hauptsache zwei Arten von Katalysen, die irreversible, bei der die Geschwindigkeit der Reaktion allmählich auf Null sinkt, und die reversible, bei der in der ersten Phase die Geschwindigkeit eine ständige Abnahme, in der zweiten Phase dagegen eine ständige Zunahme erfährt. Ein Beispiel für die letztere bietet die Verseifung des Äthylacetats durch Wasser



Nach O s t w a l d sind die meisten chemischen Prozesse reversiblen Vorgangs. Die ältesten, bekannten anorganischen Katalysatoren waren die Salze von Eisen, Mangan, Kupfer, Gold, Platin, Kobalt, Nickel. B r e d i g fand dann, daß eine kolloidale Platinlösung, dargestellt durch Kathodenzerstäubung im Lichtbogen unter Wasser, in ihrer katalytischen Wirkung große Analogien mit geformten und ungeformten organischen Fermenten zeigt. Ein besonderes Charakteristikum der Katalyse ist der Umstand, daß homöopathisch kleine Dosen des Katalysators noch katalytisch zu wirken vermögen, z. B. ein Gramm-Molekül Platin (194,8 g) in 70 Mill. Liter Wasser, ein Gramm-Molekül Kupfer in 1 Milliarde Liter Wasser.

Es gibt auch Stoffe, die schon in geringen Mengen die Katalyse hemmen, zum Teil ganz zerstören. Derartige starke Katalysengifte sind: Blassäure, Jod, Sublimat und Schwefelwasserstoff. Mittelstarke: Anilin, Brom, Oxalsäure. Schwache: Pyrogallol, Nitrobenzol, phosphorige Säure. Im allgemeinen wirken die Protoplasmagifte auch auf die Katalyse hemmend; durch Erhitzen auf 90–100° verlieren sie diese Eigenschaften.

Das große Gebiet der chemischen Katalyse, auf welches ich natürlich jetzt nicht weiter eingehen kann, wird von B r e d i g mit dem australischen Kontinente verglichen; an den Küstenrändern hochentwickelte Kultur, blühende Städte, im Innern noch breite Strecken unerforschten und unbebauten Landes. In der chemischen Technik sind eine große Anzahl Verfahren auf die Ergebnisse der katalytischen Forschungen aufgebaut. Als Katalysator für das zu Sauerstoffbädern vorgeschlagene Natriumperborat hat man zuerst Mangansalze verwendet, speziell das Manganborat ist für diesen Zweck durch Patent geschützt worden. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß durch den naszierenden Sauerstoff das Manganborat oxydiert und in Mangansuperoxyd umgewandelt wird. Der Braunstein ist es auch, der die unangenehme Dunkelbraunfärbung des Bades verursacht. Er setzt sich allmählich an die Badewannen und an den Körper

des Badenden ab, die Entfernung aus der Badewanne muß durch Säure erfolgen, wobei die Wannen naturgemäß leiden müssen.

Um diese Übelstände zu vermeiden, habe ich vorgeschlagen, organische Fermente als Katalysatoren für das Natriumperborat zu benutzen. Bei der Suche nach solchen fand ich, daß verschiedene Enzyme und Fermente im tierischen Organismus eine erheblich höhere katalysatorische Wirkung auf Natriumperborat wie die Mangansalze besitzen. Diese fermentativen Katalysatoren scheiden selbstverständlich keinen Braunstein ab, ihre Verwendung ist die denkbar sauberste, wenn sie in reiner Form angewendet werden. Ich fand Enzyme, welche in einer Verdünnung von 1 : 100 000 noch imstande waren, Natriumperborat glatt zu zersetzen. Zweifellos haben wir es hier mit Substanzen zu tun, welche in unserem Organismus wichtige katalysatorische Funktionen zu erfüllen haben und für die Lebensvorgänge von fundamentaler Bedeutung sind.

Unter Enzymen verstehen wir eine große Reihe von Stoffen des Pflanzen- und Tierreiches, welche analog den anorganischen Katalysatoren schon in kleinen Mengen beträchtliche chemische Umwandlungen auszuführen vermögen, ohne selbst in den Endprodukten mit zu erscheinen. Von dem Namen der Hefe (Zyme) hat die ganze Gruppe die Bezeichnung Enzyme bekommen. Das bekannteste Enzym ist wohl das der Hefe, welches aus Glykosen Alkohol und Kohlensäure bildet und von seinem Entdecker Buchner den Namen Zymase erhalten hat.

In fast allen Teilen des tierischen Organismus befinden sich sauerstoffübertragende oxydative Fermente — Oxydasen genannt —, welche stark katalytische Eigenschaften besitzen und sich durch geeignete Methoden extrahieren lassen. Die chemische Konstitution der Oxydasen ist nach Schade allem Anscheine nach eine sehr wechselnde, in keinem Falle aber näher bekannt. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus entsprechen sie durchaus den Anforderungen, welche der Begriff des Ferments reaktionskinetisch bedingt. Ich habe vergleichende Messungen über die katalytische Fähigkeit der Oxydasen einzelner Organe angestellt und dabei folgende Skala aufstellen können: Milz, Leber, Lunge, Pankreas, Niere, Muskel. Die Bereitung des Sauerstoffbades mittels Oxydasen, wie es die Firma Max Elb, G. m. b. H., in Dresden nach meinen Angaben herstellt, ist denkbar einfach. Man schüttet das Natriumperborat in das Badewasser, drückt alsdann den in einem Stoffkissen befindlichen, organischen Katalysator aus, worauf sofort eine bis zu einer halben Stunde andauernde gleichmäßige Entwicklung des Sauerstoffs in feinsten Perlen erfolgt, ohne daß irgend welche Unbequemlichkeiten oder Belästigungen stattfinden. Namentlich das leidige Anbacken der Zersetzungprodukte an den Wandungen der Wannen ist gänzlich vermieden.

Die neuesten Studien über Sauerstoffbäder aus der hydrotherapeutischen Anstalt der Universität Berlin haben ergeben, daß sie bei einer Temperatur von 35° durchweg angenehm empfunden werden, sie wirken beruhigend, regen Schlafbedürfnis an und machen, im Gegensatz zu den Kohlensäurebädern, die Atmung freier und leichter. Der Blutdruck wird in den meisten Fällen herabgesetzt, was für

Arteriosklerose immerhin von Wichtigkeit ist. Die Wirkung der Sauerstoffbäder ist zum Teil eine spezifische des Sauerstoffes, zum Teil einem mechanischen Prinzip zu verdanken; es handelt sich nach Sommer hauptsächlich um die Reizwirkung der außerordentlich zahlreichen Gasbläschen, die sich im perlenden Gasbad an die Oberfläche des Körpers anlegen, auf die sensiblen Nervenendigungen der Haut einwirken und daraus resultierende reflektische Beeinflussung wichtiger Organsysteme besonders des Zirkulationsapparates. Neben diesem hautreizenden Einfluß mit seiner reflektischen Fernwirkung geht eine Resorption und Inhalationswirkung, über dem Sauerstoffbade lagert eine mit Sauerstoff gesättigte Luftschicht, die, eingeatmet, günstige Wirkungen erzielen muß.

Jedenfalls dürften die Sauerstoffbäder berufen sein, ähnlich wie die Kohlensäurebäder, als beliebtes, balneologisches Hilfsmittel weiteste Verbreitung zu finden. [N. F. R. 2889.]

Dr. Richard Firtbas - Wien: „Über den Wert des Glyceringehaltes in Fluidextrakten.“ Die schablonenhafte, nicht immer wissenschaftlichen Erwägungen entspringende Darstellung pharmazeutischer Extrakte hat dieses in Mißkredit gebracht. Dazu kommt noch die Ermittlung der wirksamen Bestandteile in den Alkaloiden und die Verwendung synthetischer Produkte. Trotzdem können die Ärzte bestimmte Präparate nicht entbehren, es sei an Präparate wie *Secale cornutum* erinnert. Denn neben den in den Drogen enthaltenen krystallisierten Produkten kommen auch solche kolloider Natur für die Wirkung in Betracht. Auch Enzyme, die in manchen Drogen enthalten sind, spielen eine Rolle. Von verschiedenen Autoren wurde für die Darstellung wirksamer Extrakte die Vermeidung möglichst wirksamer Lösungsmittel vorgeschlagen, so Alkohol, und dafür Mischungen von Glycerin und Wasser und andere empfohlen. Der Wert des Glycerins als Extraktionsmittel wird zum Teil bestritten, außerdem liegen keine ziffernmäßigen Angaben darüber vor, inwieweit der Glyceringehalt eines Fluidextraktes auf dessen Haltbarkeit bzw. Veränderlichkeit von Einfluß ist. Um zu einem Urteil über den Wert des Glyceringehaltes in den Fluidextrakten zu gelangen, hat Votr. die nach Pharm. austria VIII mit Glycerin darzustellenden officinellen Extrakte mit größter Sorgfalt bereitet und auf Trockenrückstand sowie auf Alkaloid- bzw. Glykosidgehalt untersucht und diese Bestimmungen nach 1, 2 und 3 Jahren wiederholt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Es ergeben sich aus ihnen folgende Schlüsse.

1. Der Alkaloid- bzw. Glykosidgehalt der angeführten und untersuchten Extrakte ist derselbe, ob bei der Perkolation Glycerin in Anwendung kommt oder nicht. Die Zahlendifferenzen sind so geringe, daß diese nicht in die Wagschale fallen und durch die Mängel der Bestimmungsmethoden hinlänglich erklärt werden.

2. Der Alkaloid- bzw. Glykosidgehalt nimmt, wenn überhaupt, in den ohne Glycerin dargestellten Extrakten relativ rascher als in den mit Glycerin dargestellten ab, verhältnismäßig mehr in Extr. *Chinae*, *Colae* und *Condurango*, fast gar nicht in Extr. *Hystrostridis*.

3. Der Trockenrückstand, welcher bei den mit und ohne Glycerin bereiteten Extrakten naturgemäß verschiedene Zahlen liefert, geht entschieden rascher bei den ohne Glycerin bereiteten Extrakten zurück und da am meisten bei Extr. Chinae und Colae, weniger bei Extr. Hydrastidis und Condurango, am wenigsten bei Extr. Secalis cornuti.

4. In den mit Zusatz von Glycerin dargestellten Extrakten schwanken die bestimmten Werte der Alkaloidgehalte und der Trockenrückstände für eine Untersuchungsdauer von 3 Jahren innerhalb so geringer Grenzen, daß diese für die Praxis nicht in Betracht kommen.

5. Die Abnahme des Alkaloid- bzw. Glykosid-gehaltes sowie des Trockenrückstandes ist in den mit oder ohne Glycerin dargestellten Extrakten im ersten Jahre relativ am größten, nimmt dann ab und bleibt schließlich fast konstant.

Demgemäß erscheint der Zusatz von Glycerin bei Extr. Chinae und Colae unbedingt nötig, bei Extr. Condurango und Hydrastidis empfehlenswert, bei Extr. Secalis entbehrlich. Da die Fluid-extrakte ihren Weg von Nordamerika zu uns genommen haben, war es von Interesse, zu erfahren, ob auch diese Glycerin enthielten. Aus dem Aussehen der Drogenrückstände und ihrer langsamen Gewichtsabnahme bei 105—110° konnte auf die Anwesenheit von Glycerin mit ziemlicher Bestimmtheit in einzelnen Fällen geschlossen werden.

M. Winkel-München: „Die Enzyme in ihrer Bedeutung bei der Darstellung pharmazeutischer Präparate.“ Ref. machte zunächst aufmerksam auf den großen Fortschritt auf dem Gebiete der Chemie und Therapie, seitdem es gelungen war, aus den Pflanzen wirksame, reine Inhaltsbestandteile zu isolieren. Bei der Anwendung dieser Stoffe ist man aber anscheinend häufig kritiklos vorgegangen, denn es entsprechen nicht diese Präparate der frischen Droge, so daß sich eine Reaktion geltend macht, in vielen Fällen zur Droge selbst zurückzugreifen. Aber auch hier stößt man auf Widerstand. Schon die getrocknete Droge ist von der frischen weit verschieden, und die aus ihnen dargestellten Präparate sind nur beschränkte Zeit haltbar. Votr. hat nun Versuche angestellt, zu ermitteln, welche Vorgänge beim Trocknen der Drogen vor sich gehen, und Mittel und Wege zu finden, die Drogen in frisch getrocknetem Zustande so zu konservieren, daß Zersetzungen nicht mehr vor sich gehen können, weder beim Aufbewahren der Drogen, noch der aus ihnen dargestellten Präparate.

Die Zersetzung wird nach Votr. in den meisten Fällen durch Fermente eingeleitet. Nach seinen eingehenden experimentellen Untersuchungen kann jedoch die Droge konserviert werden, wenn man das Ferment nach einem besonderen Verfahren zerstört. Das Verfahren selbst wird einstweilen noch nicht mitgeteilt. Die Untersuchungen wurden vorgenommen:

1. am rohen Obst, welches, nach diesem Verfahren bearbeitet, in den Handel gelangen soll;
2. an Folia digitalis;
3. an Secale cornutum;
4. an Fructus vanillae.

Die Mitteilungen des Votr. finden ihre Be-

stätigung durch eine Arbeit Kehlhofers und einige französische Autoren.

Gerade für die so wenig beständigen Drogen Digitalis und Secale und derlei Zubereitungen dürfte nach Ansicht des Votr. sein Verfahren von bedeutsamem Einfluß sein.

In der Diskussion wurde namentlich der Standpunkt vertreten, daß Digitalisblätter bei richtiger Aufbewahrung sich ganz gut durch 1—2 Jahre in ihrer Wirksamkeit erhalten, und daß die Ansichten, die dahingehen, daß bereits nach einem Vierteljahr die Wirkung geschwächt werde, im Grunde nichts als Ansichten wären.

Sitzung am 21. September vormittags.

O. Tunmann-Bern: „Die Bedeutung der Pharmakognosie für die praktische Tätigkeit des Apothekers und die pharmakognostische Ausbildung.“ Der Vortrag behandelt zunächst denjenigen Teil der Pharmakognosie, der für die praktische Tätigkeit des Apothekers in erster Linie von Bedeutung ist, und geht dann auf den Unterricht, zunächst in der Apotheke ein. Der Eleve soll sich mit der Drogengeographie beschäftigen, sich einen Drogenatlas selbst anfertigen, ferner die Preislisten und Handelsberichte studieren, da gerade die verschiedene Bewertung der Handelsorten, wie überhaupt die Kenntnis der Preise der Drogen von großer Bedeutung ist. Außerdem wird dem Eleven empfohlen, sich etwas mit dem Mikroskop vertraut zu machen. Beim Universitätsunterricht werden folgende Verbesserungsvorschläge ausgeführt und begründet. Es muß: 1. mehr Gewicht auf eine richtige Vorstellung von der körperlichen Gestalt der Zellen gelegt werden, 2. sollte die Mikrochemie bedeutend mehr zur Geltung kommen, 3. ist der Unterricht in der Untersuchung der Drogenpulver reformbedürftig, 4. ist der mikroskopischen Technik mehr Aufmerksamkeit und Sorgfalt zu widmen, und schließlich ist 5. bei strenger Wahrung der Wissenschaft den Bedürfnissen der Praxis mehr Rechnung zu tragen. Um diese Ziele zu erreichen, ist dem jetzigen Studienplan im letzten Semester ein ganzer Nachmittag für pharmakognostische Untersuchungen anzugliedern. Zum Schluß geht Votr. auf die bekannte Forderung des Deutschen Apotheker-Vereins ein, deren Erfüllung als nötig erwiesen ist, denn der Staat hat, da er den Apothekern Pflichten auferlegt, auch selbst die Pflicht, dafür Sorge zu tragen, daß seine Bürger die auferlegten Pflichten zu erfüllen instande sind.

[N. F. R. 3154.]

W. Mitlacher-Wien: „Über die Kultur von Arzneipflanzen in Österreich und Ungarn.“ Nach einer Besprechung der Verhältnisse Österreichs, in dem die vorhandenen Arzneimittelkulturen sehr gering sind, kommt der Votr. auf die gleichen Verhältnisse in Ungarn zu sprechen, wo sich eine größere Anzahl ganz ansehnlicher Arzneimittelkulturen befinden, und wo außerdem diese Kulturen durch eine Versuchsstation, die mit der landwirtschaftlichen Akademie in Klausenburg verbunden ist, gefördert werden. Zweck des Vortrags ist der, auch in Österreich die Arzneipflanzenkultur einzuführen. Denn auf diesem Wege ist es nicht ausgeschlossen, eine Veredelung der Medizinalpflanzen und eine Anreicherung an wirksamen Stoffen in

ihnen zu erzielen. Von besonderem Vorteil wäre die Kultur für die Alpenpflanzen, deren Bestand durch das rücksichtslose Vorgehen der Wurzelgräber gefährdet wird. Durch Verbindung solcher Gärten mit pharmakognostischen Instituten wäre es möglich, auch den Studierenden mit der Methode der Kultur und Ernteeinbringung vertraut zu machen und so Apotheker heranzubilden, welche in der Lage wären, selbst Arzneipflanzenkulturen anzulegen oder die Landbevölkerung hierzu anzuregen. Damit wäre namentlich für den Landapotheker ein neues Betätigungsfeld eröffnet.

[N. F. R. 3190.]

Sitzung am 21. September nachmittags.

M. Czerkis - Wien: „Über Haschisch resp. die in demselben enthaltene wirksame Substanz.“ Seit Jahren beschäftigt sich der Votr. mit den Eigenschaften dieses außerordentlich interessanten Stoffes und skizziert kurz — auf seine Publikationen über Cannabinol, die wirksame Substanz des Haschisch verweisend —, die geschichtliche und kulturgeschichtliche Bedeutung des Gebrauchs dieses merkwürdigen Berausungsmittels.

Haschisch wird aus dem indischen Hanf, der *Cannabis indica*, gewonnen. Dieser ist mit unserem heimischen Hanfe identisch und unterscheidet sich von letzterem wesentlich nur durch die Größe und den Gehalt an Haschisch.

Wenn die Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials sowie die Darstellung der gegen Luft und Licht außerordentlich empfindlichen Substanz es mit sich bringt, daß die Versuche nur langsam fortschreiten, so gilt dies in bedeutend erhöhtem Maße von der Ermittlung der Konstitution des Cannabinols, die Dr. Czerkis sich zur Aufgabe gestellt hat.

Wie bereits aus den früheren Mitteilungen des Votr. bekannt ist, ergibt schon die Darstellung von festen Derivaten ganz außerordentliche Schwierigkeiten.

Die Oxydations- und Reduktionsprodukte des Cannabinols sind zumeist harzige, nicht krystallisierende, außerordentlich schwierig zu reinigende Substanzen.

Das Cannabinol $C_{21}H_{30}O_2$ enthält ein Hydroxyl, da es eine Acetylgruppe aufnimmt, und bei vorsichtiger Nitrierung erhält man ein Trinitrocannabinol, was wohl bei der Leichtigkeit der Bildung für die Anwesenheit von 3 Benzolkernen sprechen dürfte.

Bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure erhält man eine Substanz $C_{23}H_{29}N_3O_{12}$, die als acetylierte Trinitrodicarbonsäure aufzufassen ist. Bei starker Oxydation mit Salpetersäure erhielt Dr. Czerkis Buttersäure und Oxalsäure, bei neuen Versuchen mit Permanganat neben Buttersäure eine feste, saure Substanz, welche kohlenstoffärmer als Cannabinol ist, und der sehr wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{24}O_3$ zukommt. Diese neue Substanz, von ganz charakteristischen Eigenschaften, soll nun als Ausgangskörper für die weitere Konstitutionsermittlung dienen. Wenn dies gelingt, wäre ein Weg gegeben, synthetische Körper aufzubauen, welche ähnliche Wirkungen zeigen, was therapeutisch gewiß von Interesse wäre.

Aber nicht nur vom Standpunkte der therapeutischen Verwendung wäre die Lösung der Konstitutionsfrage des Cannabinols von Interesse, auch die eigentümlich berauschenden Wirkungen des Haschisch, die ja ebenfalls lediglich dem Cannabinol zuzuschreiben sind, würden dadurch eine Aufklärung erfahren.

Es ist selbstverständlich nicht möglich, auf so beschränktem Raume den Inhalt des Vortrages über Haschisch sowie die von Dr. Czerkis über dieses Thema veröffentlichten Publikationen erschöpfend zu erörtern. Erwähnt sei eine dort selbst enthaltene Haschisch-Rauschbeschreibung.

„Es ist, als ob die Sonne jeden Gedanken beschiene, der durch das Hirn zieht, und jede Bewegung des Körpers ist eine Quelle von Lust. Der Haschischesser fühlt sich nicht in der Art glücklich, wie der Feinschmecker oder der Hungerige, wenn er seinen Appetit befriedigt, noch wie der Wollüstige, wenn er seiner Liebeslust frönt, sondern er ist glücklich wie jemand, der erfreuliche Nachrichten hört, wie der Geizige, der seine Schätze zählt, wie der Spieler, den das Glück begünstigt, oder wie der Ehrgeizige, den der Erfolg berauscht. Wir werden, wenn wir Haschisch genommen haben, zum Spielball jeden Eindrucks. Unser Gedankengang kann durch die leichteste Veranlassung unterbrochen werden, und wir werden sozusagen von jedem Winde bewegt. Ein einziges Wort oder eine Gebärde genügt, um die Gedanken nacheinander auf eine Menge der verschiedenartigsten Dinge zu richten und zwar mit einer Raschheit und Klarheit, die wirklich wunderbar ist. Der Geist empfindet einen Stolz, welcher der Erhöhung seiner Fähigkeiten entspricht und hat an Energie und Kraft zugenommen. Die leichteste Anregung reißt ihn mit sich fort. Aus diesem Grunde entfernen die Haschischesser des Orients, wenn sie sich dem Rausche ergeben wollen, alles, was ihrer Aufregung eine melancholische Richtung geben, oder ein anderes Gefühl als das des angenehmsten Genusses erregen könnte. Sie benutzen dabei all die Mittel, welche die freien Sitten des Orients ihnen zur Verfügung stellen. Mitten in ihrem Harem, umgeben von ihren Weibern, unter dem Zauber der Musik und üppiger Tänze, die von den Almis ausgeführt werden, genießen sie den Rausch der Dawanese und wähen sich unter die zahlreichen Wunder versetzt, welche der Prophet in seinem Paradiese für sie bereit hält.“

Nicht immer wird bei den Orientalen ein solcher Traumzustand ausgelöst, der Araber z. B. greift zum Haschisch, um sich Kummer und Sorgen zu vertreiben. Ein wenig anders wirkt Haschisch auf das europäische Gehirn, dem das bei den Orientalen hervortretende erotische Moment fehlt. Erwähnt sei auch die Hypothese, daß die Schausstücke der indischen Fakire dahin zu erklären sind, daß sie sich durch den Genuß von Haschisch in den Zustand völliger Katalepsie versetzen, in welchem sie mehrere Wochen lang ohne Speise und Trank, mitunter begraben, zubringen.

Auch diesbezüglich wird auf die Publikation des Votr. verwiesen, in der die außerordentlich wirkungsvollen Beschreibungen der einzelnen Autoren, welche sich mit Haschisch befaßt haben, enthalten sind.

So entwickelt Dr. Czerkis neben der chemisch-wissenschaftlichen Erörterung gleichzeitig ein farbiges Kulturbild, das tief in eines der wunderbarsten Rätsel der Menschennatur hineinleuchtet, in das Bedürfnis nach der Ekstase, nach dem Rausche, einem Bedürfnisse, dem so viele Mittel dienen, anfangen von einer harmlosen Schale Kaffee bis zum nervenzerrüttendem Opium- und Haschischrausche.

Diskussion: Dr. Tumann-Bern weist darauf hin, daß die Firma Caesar und Loretz Anbauversuche machte, die, soweit es den gewonnenen Extrakt betreffe, erfolgreich gewesen sein sollen.

Czerkis weist nochmals darauf hin, daß im Extrakt die wirksame Substanz nicht enthalten sei. [R. 3129.]

Dr. Frey-Wien: „Die Prüfung des salicylsäuren Theobrominnatriums.“ Die Prüfung von 9 verschiedenen Mitteln ergab durchaus verschiedene Resultate in bezug auf Wassergehalt, Gehalt an freiem und gebundenem Alkali, salicylsaurem Natrium und Theobromin. Zur Theobrominbestimmung hat der Autor die Künzesche Silbermethode verwendet. Er regt daher an, die Prüfung des Diuretins nicht bloß auf seinen Theobromingehalt vorzunehmen, sondern auch auf die oben genannten anderen Bestandteile auszudehnen, und gibt zur Ausführung der Prüfung Vorschriften. Durch eine strengere Prüfung der Handelspräparate wird eine größere Einheitlichkeit erzielt werden, auch würden die beobachteten Alkalivergiftungen nach Einnahme von diesen Präparaten verschwinden. [N. F. R. 3188.]

O. Tumann-Bern: „Über kristallinische Ausscheidungen in einigen Drogen (Hesperidine) und über die physiologische Rolle dieser Körper in den Pflanzen.“ In einigen Drogen finden sich bekanntlich Krystalle, die in den betreffenden lebenden Pflanzen nicht zugegen sind, und die ihren Reaktionen zufolge von einigen Autoren für Hesperidin, von anderen als dem Hesperidin nahestehend angesprochen werden, während andere jede Verwandtschaft dieser Körper mit dem Hesperidin in Abrede stellen.

Einen derartigen Körper hat Votr. früher in Hyssopus angetroffen und jetzt einen gleichen bisher noch nicht erwähnten in der Linde aufgefunden (*Tilia ulmifolia* Sc.), besonders in den Brakteen, weniger in Blatt, Stengel, Blütenstiel, nicht in der Blüte. — Ferner wurden die bekannten Krystalle in den Staubfadenhaaren der Verbascumarten, die in der Literatur gewöhnlich für Zucker gedeutet werden, untersucht sowie die übrigen in der pharmakognostischen Literatur genannten Fälle (*Mentha*, *Pilocarpus* u. a.). Zucker ist in all diesen Fällen in den lebenden Zellen niemals zugegen, wobei Votr. darauf aufmerksam macht, daß die sonst gute Senftsche Zuckerreaktion zu Fehlschlüssen Anlaß gibt, sobald Glycerin allein schon Krystallbildung veranlaßt.

Die Krystalle in Hyssopus und in *Tilia* wurden als Hesperidin erkannt, die in den Verbascumhaaren als ein dem Hesperidin nahestehender Körper. Die Untersuchung ähnlicher Bildungen in anderen Drogen führte dann zum Ergebnis, daß in den Pflanzen eine ganze Reihe von Hesperidinen

vorkommt, die sich vielleicht nur durch Zusammensetzung ihres Zuckers voneinander unterscheiden, vielleicht auch kleine Differenzen im Aglykon aufweisen.

Solange diese Körper nicht genau erforscht sind, ist es nötig, von einer Hesperidgruppe zu sprechen, deren Glieder nach den vorliegenden Untersuchungen folgendermaßen mikrochemisch zu charakterisieren sind:

Als Hesperidine bezeichnen wir Substanzen, die in den lebenden Zellen im Zellsaft gelöst vorkommen und sich bei Zutritt von Wasser, Glycerin, Alkohol, Chloralhydrat und vielen anderen Reagenzien wie Eisenchlorid, Vanillinsalzsäure u. a. in Gestalt von Sphärokrystallen ausscheiden. Die gleiche Krystallform erhält man beim Einlegen größerer Gewebestücke in diese Flüssigkeiten, während beim Aufkochen von Präparaten frischen Materials Garben und Büschel langer Nadeln und Spieße entstehen. Gegen polarisiertes Licht verhalten sich die Krystalle, je nach ihrer Abscheidung, verschieden stark lichtbrechend. Beim schnellen Trocknen der Pflanzen (Pressen) scheiden sich die Hesperidine als inulinähnliche Klumpen und Schollen aus, bei langsamem Trocknen (an der Luft) zersetzen sich einige von ihnen, (*Tilia*, *Verbascum*), so daß sie in den Drogen nicht immer und nicht so zahlreich zu finden sind. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, Glycerin, Alkohol, Äther, Chloralhydrat, verdünnter Schwefelsäure, verdünnter und konzentrierter Salz- und Salpetersäure, mehr oder weniger schwer löslich in Kalk- und Barytwasser, Ammoniak und Essigsäure, meist unlöslich in Anilin, dagegen leicht löslich in Kali- und Natronlauge und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die gelbe Farbe der schwefelsauren Lösung geht beim Erwärmen nicht immer in Rotbraun über. Beim Erhitzen kleiner Gewebeteilchen auf dem Objektträger bis auf 240° dürfen die Krystalle sich nicht verändern. Die Hesperidine kommen vorzugsweise in chlorophyllfreien oder doch chlorophyllarmen Zellen vor, besonders in der Epidermis. —

Auf die physiologische Rolle der Hesperidine eingehend bemerkt Votr. zunächst, daß die Staubfadenhaare der Verbascumarten keine Futterhaare sein können, da sie weder größere Mengen Eiweiß oder Fett, noch Stärke oder freien Zucker enthalten, und weil man kahl gefressene Staubgefäße niemals antrifft. Vielleicht dienen die Haare als Anlockungsmittel, zum Schutz oder als Wegweiser.

Die größten, wenn nicht gesamten Hesperidmengen bilden sich im Jugendstadium der Zellen, auch in etiolierten Keimlingen. Sie lassen sich nicht durch Verdunklung vermindern oder vermehren und scheinen, einmal gebildet, ihren Platz nicht zu verändern. Selbst beim Laubfall findet keine Rückwanderung statt. Nach mikroskopischer Schätzung sind sie im abgefallenen Laube in unverminderter Menge vorhanden. Diese Tatsachen, soweit die Befunde bei *Conium*, *Tilia*, *Hyssopus*, *Verbascum* einen Schluß gestatten, lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß den Hesperidinen die Aufgabe zufällt, das Phloroglucin zu eliminieren, und daß das Phloroglucin — im Gegensatz zu W a a g e — ein Abbauprodukt sekretartiger Natur ist, welches teils in Form von Phloroglykotannoiden,

teils als Hesperidine bei der Rindenschuppung und beim Laubfall abgestoßen wird. Während die Hesperidine nicht weiter verarbeitet werden, scheinen bei Pflanzen, die Sekretbehälter führen, die Phloroglykotannoide, welche sich in den sezernierenden Zellen bisweilen in großer Menge anhäufen, mit der Genese des Harzes in Verbindung zu stehen, also noch weiter zu harzigen Sekreten verarbeitet zu werden.

[N. F. R. 3156.]

O. T u n n a n n - B e r n : „*Pharmakognostische Untersuchungen von *Pilocarpus pennatifolius* Lam. und *Erythroxylon Coca* Lam. mit besonderer Berücksichtigung der Alkaloide.*“ Untersucht wurden Gewächshauspflanzen (Bern) und freiwachsende *Pilocarpus*-sträucher (La Mortola). Die *Pilocarpus*-alkaloide wurden nach K e l l e r - d e J o n g bestimmt. Der Nachweis hat mit der leichten Löslichkeit der Niederschläge zu rechnen. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß bei beiden Pflanzen die Alkaloide vornehmlich in chlorophyllfreien und in chlorophyllarmen Zellen vorkommen. Oxalatzellen sind stets alkaloidfrei. Vortr. kann seine früher über *Pilocarpus* gemachten ausführlichen Angaben gegenüber B ö l l i n g und E l f s t r a n d aufrecht erhalten und jetzt durch quantitative Befunde stützen, denn die Hauptmenge kommt im Fiederblatte in der Epidermis speziell in der oberen vor.

Die Chlorophyllkörner wurden im Gegensatz zu E l f s t r a n d stets alkaloidfrei befunden.

Tropische Alkaloidpflanzen können in unseren Gewächshäusern bei guter Pflege den gleichen, ja sogar einen höheren Alkaloidgehalt wie in ihrer Heimat haben.

Die Differenzen, welche die gleichen Pflanzen desselben Gewächshauses aufweisen, sind ziemlich hoch, und dürfen bei physiologischen Studien (Pfröpfungen) nicht so außer acht gelassen werden wie bisher.

Differenzen verschiedener Autoren im m i k r o - c h e m i s c h e n Alkaloidnachweis sind nicht immer auf fehlerhafte Arbeitsmethoden zurückzuführen, sondern können auch in einem verschiedenen Alkaloidgehalt der Pflanzen begründet sein, wie vergleichende Untersuchungen der alkaloidreichen Berner Pflanzen und der alkaloidarmen aus La Mortola zeigten. Wo sich Alkaloide im Fiederblatte beim Berner Material fanden, waren sie auch bei dem Material aus La Mortola, wenn auch in geringerer Menge, aufzufinden. In den Stengeln bewirkte die Differenz im Alkaloidgehalt aber a b w e i c h e n d e Befunde. Die Stengelepidermis der Berner Pflanzen wies Alkaloidspuren auf, die der Pflanzen aus La Mortola war alkaloidfrei.

Stengelteile müssen, im Gegensatz zu B ö l l i n g, aus der Handelsware ausgelesen werden.

Pilocarpus (La Mortola) Blatt 0,23%, Stengel 0,18%; *Coca* (Bern) Blatt 1,22%, Stengel 0,35%.

Der Prozentgehalt verschiedener Organe eines 25 Jahre alten, 3 m hohen *Pilocarpus*-strauches in La Mortola war:

Blütenstielen 0,51%, Blütenknospen 0,44%, Blütenachsen 0,27%, Fiederblätter 0,24%, Blattspindeln 0,23%, jüngere Stengel 0,18% der Gesamtmenge.

Bei *Pilocarpus* nimmt in den Fiederblättchen

die absolute Alkaloidmenge bei weiterem Wachstum zu, der Prozentgehalt aber ab. Das dritte Resultat stimmt mit den Befunden H a r t w i c h s und D u P a s q u i e r s beim Tee überein:

50—80 cm lange Blätter gaben 13 g Trockensubstanz mit 0,030 Alkaloid oder 0,235%, 50 bis 10 cm lange Blätter gaben 18,18 g Trockensubstanz mit 0,040 Alkaloid oder 0,226%, 50—16 cm lange Blätter gaben 30,02 g Trockensubstanz mit 0,062 Alkaloid oder 0,200%.

Bei schlechter Aufbewahrung (feuchte Kammer) nimmt der Alkaloidgehalt der *Pilocarpus*-blätter erheblich ab und zwar innerhalb 6 Wochen um 50%. Näheres wird H e r r J e n z e r mitteilen.

Bei *Coca* nehmen in dem entfalteten Blatte die Alkaloide nicht zu, wie die Analyse der beiden Blathälften gleicher Blätter zu verschiedenen Zeiten ergab. Hierdurch werden die Ergebnisse d e J o n g s bestätigt.

200 Blathälften, scharf an der Mittelrippe abgetrennt, gaben am 28./5. 1909 0,022 g Alkaloide oder 1,06%, die zugehörigen Blathälften am 28./7. 1909 abgenommen, gaben 0,0225 g Alkaloide oder 1,01%.

Die Alkaloide der Samen werden durch das Keimungswasser ausgelaugt und zwar um so vollständiger, je leichter löslich die betreffenden Alkaloide sind. Cocasamen aus Saigon (0,088%) gaben innerhalb 10 Wochen beim Keimungsprozeß fast ihren gesamten Gehalt an Alkaloid ab (0,07%). Strychnossamen (2,63%) verloren nur wenig Alkaloide (0,168%).

In den durch das Keimungswasser alkaloidfrei gewordenen Cocakeimlingen waren nach 4 Tagen bereits dicht unter der Wurzelspitze Alkaloide neugebildet.

Bei beiden Pflanzen sind die Alkaloide Abfallprodukte, die die Rolle von Sekreten besitzen. Die alkaloidführenden Zellzüge (bis 16 Zellen hoch) des Markes und des inneren Nervenparenchyms, die sich scharf von ihrer völlig alkaloidfreien Umgebung abheben, lassen sich gut mit anderen Sekretzellzügen (Gerbstoffschläuchen, Oxalatzellen) vergleichen.

[N. F. R. 3155.]

G. M o s s l e r : „Über eine dem *Brucin* isomere Base.“ Bei den noch nicht abgeschlossenen Versuchen einer Aufspaltung des *Brucin*moleküles wurde durch Einwirkung von Bromcyan in Chloroformlösung eine dem *Brucin* isomere Base erhalten, über welche in einer vorläufigen Mitteilung berichtet wird.

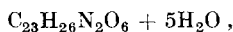
Neben einem in Chloroform unlöslichen Bromide einer quarternären Ammoniumverbindung, welche die doppelte Molekülgröße des *Brucins* besitzt, entsteht das Bromid einer Base von der Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr + 4H_2O$. Dieses ist in Chloroform äußerst leicht löslich, so daß es mit Wasser nicht vollständig ausgeschüttelt werden kann. Die freie Base wurde aus verdünntem Weingeiste in derben, spießigen, zu Drusen vereinigten Nadeln bis zu 2 cm Länge erhalten und ist nach der Elementarformel $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5H_2O$ dem *Brucin* isomer, unterscheidet sich aber durch den Mehrgehalt an Krystallwasser, Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und das Verhalten der hergestellten Derivate. Gleich dem *Brucin* enthält die isomere Base, für welche der Name *Allobrucin*

vorgeschlagen wird, zwei Methoxylgruppen und nur ein salzbildungsfähiges Stickstoffatom. Auch die Farbenreaktionen sind die des Brucins.

Die lufttrockene Base (mit $5\text{H}_2\text{O}$) schmilzt bei $69,5^\circ$ (Brucin rasch erhitzt bei 105°) und zeigt bei weiterem Erhitzen ein eigenartiges Verhalten. Gegen $75\text{--}80^\circ$ tritt, offenbar durch Verlust von Kristallwasser, Festwerden ein, gegen $120\text{--}130^\circ$ merkt man ein Erweichen, doch schmilzt die später wieder hart gewordene Substanz erst wieder bei 182° unter Bräunung. Die im Vakuum kristallwasserfrei erhaltene Base wird bei $126\text{--}128^\circ$ durchsichtig, bildet aber keinen Meniscus, später tritt wieder Festwerden und schließlich Schmelzen bei 182° ein. (Brucin wasserfrei bei 178° .) Trotz des eigenartigen Verhaltens erfolgt beim trockenen Erhitzen keine Umwandlung, indem Präparate, die längere Zeit auf 130 und 190° erhitzt worden waren, nach dem Umkristallisieren wieder bei $69,5^\circ$ schmelzen und das gleiche Verhalten zeigen. Unter Wasser schmilzt Allobrucin zu einem Öle, wird aber durch längeres Kochen in Brucin zurückverwandelt. Auch längeres Erwärmen mit verdünntem Weingeist bewirkt teilweise die gleiche Umlagerung. Die Salze lassen sich unverändert kochen. Das molekulare Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung bei verschiedenen Konzentrationen mit $-112,2$ bis 113° bestimmt. (Brucin -120°).

Das Jodmethylat $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{J} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei 265° und ist eine unter Addition entstandene quarternäre Verbindung. (Brucinjodmethylat besitzt kein Kristallwasser und schmilzt bei 270° .)

Durch Lösen in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen entsteht ein Peroxyd



welches im Vakuum 4 Moleküle Wasser verliert. Das Peroxyd enthält zwei Atome aktiven Sauerstoff, bläut Jodkalistärkekleister, liefert Wasserstoffsuperoxydreaktion und oxydiert Salzsäure zu Chlor, indem die salzsaure Lösung blutrot wird, was auf der bekannten Chlorreaktion des Brucins beruht. In wässriger Lösung ist das Allobrucinperoxyd optisch inaktiv. Der Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen wurde bei dem lufttrockenen und dem vakuumtrockenen Präparate mit 182° unter Aufschäumen festgestellt. Bei raschem Erhitzen schäumt das lufttrockene Präparat bei $115\text{--}120^\circ$ auf, das vakuumtrockene bei $150\text{--}152^\circ$. Durch Trocknen bei 110° tritt ein Atom Sauerstoff aus, und es entsteht aus dem Peroxyd das Allobrucinoxyd. Dabei verliert das lufttrockene Präparat außerdem 4 Moleküle Wasser. Das Allobrucinoxyd $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 110° getrocknet) enthält nur ein aktives Sauerstoffatom und liefert keine Wasserstoffsuperoxyd- oder Jodkalireaktion. Der Schmelzpunkt wurde gleichfalls mit 182° bestimmt. Außer durch trockenes Erhitzen läßt sich aus dem Peroxyde das Oxyd auch durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit Platinmohr herstellen, wobei lebhafte Sauerstoffentwicklung eintritt. Dabei wurde das Allobrucinoxyd aus Essigäther mit 6 Molekülen Kristallwasser erhalten.

Auch das Brucin, von dem Pictet und

Jenny ein Oxyd hergestellt hatten, liefert nach Versuchen, die mit Rücksicht auf die Bildung eines Allobrucinperoxydes angestellt wurden, ein Brucinperoxyd, wenn man längeres Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd vermeidet und die durch freiwilliges Abdunsten erhaltenen Krystalle bloß durch Abpressen reinigt, da beim Umkristallisieren Sauerstoffabspaltung eintritt. Das Brucinperoxyd $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ verliert im Vakuum 2 Moleküle Kristallwasser, besitzt zwei aktive Atome Sauerstoff und verhält sich bezüglich Wasserstoffsuperoxydbildung, Jodkalireaktion und Bildung von Chlor aus Salzsäure wie das Allobrucin. Das lufttrockene Brucinperoxyd schmilzt bei 124° , das vakuumtrockene Präparat bei $194\text{--}196^\circ$. Durch Erhitzen des Peroxydes auf 110° wird neben Kristallwasser ein aktives Sauerstoffatom abgespalten und es entsteht das schon bekannte Brucin-oxyl $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$.

Durch Einwirkung von Natriumäthylat entsteht die Allobrucinsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{O}$, welche im Vakuum das Kristallwasser abgibt. Der Schmelzpunkt liegt bei $165\text{--}166^\circ$ unter Zersetzung. Die analoge Brucinsäure kristallisiert mit 1 Molekül Wasser und schmilzt bei 245° . Im Gegensatz zur Brucinsäure läßt sich die Allobrucinsäure mit Wasser kochen, ohne daß das innere Anilid zurückgebildet wird, doch führt Einwirkung von Säure schon in der Kälte zur Rückbildung der Base, es entsteht aber nicht Allobrucin, sondern Brucin zurück.

Aus den hergestellten Derivaten ist zu schließen, daß die Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen im Allobrucin dieselben sind wie in Brucin, somit eine Aufspaltung nicht eingetreten ist.

Für die Bezeichnung der dem Brucin isomeren Base als Allobrucin war maßgebend, daß von Strychnin ein Isostrychnin bekannt ist, welches optisch inaktiv ist und eine Isostrychinsäure bildet, aus welcher das innere Anilid nicht mehr zurückgebildet werden kann. Hingegen ist die aufgefundene Base optisch aktiv und bildet aus der durch Aufspaltung der Anilidbildung erhaltenen Säure wieder unter Wasserabspaltung eine Base zurück. Außerdem konnte aus Strychnin durch Bromcyan kein analoges Isomeres, eventuell das bekannte Isostrychnin erhalten werden. Da die Bezeichnung Isostrychnin für ein allerdings noch nicht bekanntes Isomeres vorzubehalten wäre, das dem Isostrychnin in jeder Beziehung analog ist, wurde die Benennung Allobrucin vorgeschlagen.

[N. F. R. 3134.]

J. Herzog und D. Krohn. „Über die Chemie einiger Drogen aus der Familie der Umbelliferen.“ Schon früher haben Herzog und Hancu aus Pimpinella das Pimpinellin dargestellt und ihre Ansicht dahin zusammengefaßt, das in dem Pimpinellin ein Laktone vorliegt, das durch überschüssiges Alkali aufgespalten wird, und dessen neutrale oder schwach alkalische Salzlösung langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen unter Freiwerden von Alkali das ursprüngliche Laktone zurückliefert.

Die Tatsache, daß auch in anderen Drogen aus der Familie der Umbelliferen, z. B. in der Rhizoma Imperatoria, Stoffe gefunden sind, die sich im überschüssigen Alkali auflösen und dann durch CO_2

wieder ausgeschieden werden, veranlaßte Votr. eine Untersuchung dieses Rhizoms vorzunehmen, um hier ev. ähnliche Verhältnisse aufzufinden. Die Bestandteile der Rhizoma Imperatoriae können aber nicht für sich behandelt werden, erfordern vielmehr einen Vergleich mit denen der Rhizoma peucedani. Denn nach den vorliegenden Angaben besitzen die beiden Drogen einen gemeinsamen Bestandteil, das Oxypeucedanin. Durch ein abweichendes Extraktionsverfahren, das in späterer Mitteilung ausführlich geschildert werden soll, gelang es, bei der Meisterwurz völlig andere Verhältnisse festzustellen, als die ältere Literatur angibt. Nach Untersuchungen des Votr. enthält Rhizoma Imperatoriae 4 chemisch selbständige Stoffe, nämlich Oxypeucedanin F. 142—142,5°, Ausbeute ca. 1,3%, Ostruthin 118—119°, Ausbeute ca. 0,5%, Ostruthol 134—134,5°, Ausbeute ca. 0,3%, Osthol 83—84° Ausbeute 0,1%.

Mittels desselben Extraktionsverfahrens fanden die Autoren in der Rhizoma Peucedani: Peucedanin, F. 109°, Ausbeute ca. 2%, Oxypeucedanin F. 142 bis 142,5°, Ausbeute ca. 0,3%, womit die älteren Angaben übereinstimmen. Damit ist die vom biologischen Standpunkt wichtigste Tatsache endgültig festgestellt, daß die beiden, verwandten Pflanzen entstammenden Drogen tatsächlich neben abweichenden auch einen gemeinsamen Inhaltsstoff besitzen.

Die Tatsache, daß in der Rhizoma Imperatoriae 4 verschiedene Stoffe in relativ großer Menge vorkommen, erscheint insofern besonders bemerkenswert, als die Meisterwurz ehemals als wichtiges Universalmittel (daher der Name „Imperatoria“) und als das „Remedium divinum Hoffmanni“ gepriesen wurde. Es erscheint deshalb durchaus denkbar, daß hier medizinisch wirksame Stoffe vorliegen, die früher der Droge den jetzt in Vergessenheit geratenen großen Ruf verschafften. Nach Analyse und Molekulargewicht hat das Oxypeucedanin die Formel $C_{13}H_{12}O_4$. Es bildet Additionsprodukte mit HCl, HBr, HJ. Durch Kochen mit 10% SO_4H_2 geht Oxypeucedanin in ein Isomerieprodukt über, das einen anderen Schmelzpunkt zeigt, und nicht mehr Halogenwasserstoff anlagert, trotzdem es dieselbe prozentuale Zusammensetzung besitzt.

Durch Kochen mit 1% SO_4H_2 oder besser noch mit 1% Oxylsäure wird Oxypeucedanin in ein Hydrationsprodukt mit 1 Mol. H_2O umgewandelt.

Wird diesem Hydrationsprodukt durch rauchende HCl wieder das angelagerte Wasser entzogen, so geht es in das Isomerieprodukt über. Dieser Vorgang erklärt die geschilderte Entstehung des Isomerieprodukts dahin, daß auch Kochen mit 10% SO_4H_2 erst Wasser angelagert, dann aber das Wasser unter Umlagerung wieder abspaltet.

Ein drittes Mal erhielten die Autoren das Isomerieprodukt durch Entziehung der Salzsäure aus dem HCl-Additionsprodukt mittels naszierenden Wasserstoffs bei Behandlung mit Zink + Eisessig. Demnach erfolgt bei der Abspaltung der angelagerten Gruppen HCl und H.OH unter dem Einfluß der dazu erforderlichen Säuren (Essigsäure oder Schwefelsäure und Salzsäure) zugleich die Umlagerung.

Im Oxypeucedanin konnte eine OH-Gruppe auf keine Weise nachgewiesen werden. Eine solche

mußte nach der Anlagerung von H.OH vorhanden sein und wurde im Hydrationsprodukt auch nachgewiesen: a) durch ein Acetylderivat, b) durch ein Phenylurethan.

Bei dem Versuch, die im Oxypeucedanin offenbar vorhandene leicht auflösbare Bindung durch naszierenden Wasserstoff mittels Aluminiumamalgam abzusättigen, wurde ein Produkt erhalten, das auf die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ nur 1 H aufgenommen hat und nach der Molekulargewichtsbestimmung als dimer angesehen werden muß. Demnach entspricht das Produkt der Formel $C_{13}H_{13}O_4 - C_{13}H_{13}O_4$.

Dieser der Pinakonbildung entsprechende Vorgang wird aus später ausführlich geschilderten Gründen mit der von Harries beschriebenen Reduktion des Benzylidenacetons verglichen.

Gegen Alkali verhält sich das Oxypeucedanin ganz ähnlich dem Pimpinellin. Vor allem kann auch hier die durch übermäßiges Alkali bewirkte Salzlösung nicht bestehen und spaltet sich wieder langsam in der Kälte, schnell beim Kochen in Alkali und die ursprüngliche Substanz. Aus diesem Grunde muß auch das Oxypeucedanin als ein Laktone angesehen werden.

Mit Ätzkalk erhitzt, gibt Oxypeucedanin in minimaler Menge ein Destillat, das nach Apfelsinenschalenöl charakteristisch riecht. Die Entstehung dieses limonenartigen Körpers in Verbindung mit den typischen Derivaten, dem Isomerie-, Hydrations-, HCl-Produkt bedeutet eine Reihe von Eigenschaften, die den Terpenen zukommt.

Gorup-Besanez stellte für das Ostruthin die Formel auf $C_{14}H_{17}O_2$, Jassoy die Formel $C_{18}H_{20}O_3$. Die letzte Angabe konnten die Autoren bestätigen und zwar durch Analyse, durch Hydratation mittels n_{10} Alkali, und durch die Darstellung des Methylkohlen säureesters und eine OCH_3 -Bestimmung dieses Esters. Ebenso bestätigten die Autoren die Anlagerung von HCl.

Nach der Analyse lautet die Formel des Osthol $C_{15}H_{16}O_3$. Nach Zeisels Bestimmung weist Osthol in diesem Molekül 1 OCH_3 auf. Demnach ist die Formel aufzulösen in $C_{14}H_{13}O_2 \cdot OCH_3$. Mit Halogenwasserstoff liefert Osthol als der dritte Inhaltsstoff der Meisterwurz Additionsprodukte. Mit HCl entsteht $C_{16}H_{16}O_3HCl$. Durch überschüssiges Alkali wird das neutrale Osthol wie Oxypeucedanin und Pimpinellin in ein labiles Salz umgewandelt und zeigt daher ebenfalls Laktone charakter.

Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lautet die Formel des Ostruthols $C_{24}H_{24}O_8$.

Mit KOH oder NaOH behandelt, zeigt das Ostruthol wieder die Eigenschaften eines Laktone.

Wir kennen jetzt bereits drei Drogen aus der Familie der Umbelliferen (Radix Pimpinellae, Rhizoma Imperatoriae, Rhizoma Peucedani), welche Stoffe mit derart eigentümlichen, laktoneartigen Gruppen enthalten. Ob dieser Zusammenhang ein zufälliger ist oder ob hier noch nähere Beziehungen stattfinden, das sollen weitere Arbeiten aufklären versuchen. [N. F. R. 3189.]

Augustin-Budapest: „Beiträge zur Kenntnis des ungarischen Fichtenharzes.“ Im siebenbürgischen Teile Ungarns wird Harz von *Picea montana* Schir. gesammelt und in Düten aus der

Rinde des Baumes in den Handel gebracht. Diese Varietät liefert mehr Harz als *Picea excelsa*. Durch ungeeignetes Ausscheiden leidet das Harz sehr an Aussehen. Der Vortr. ist bestrebt, in Ungarn ein rationelleres Verfahren einzuführen. Er legt solches Harz vor und spricht über die Verbreitung des Baumes in Ungarn. [N. F. R. 3133.]

Augustin: „*Ein neuer bakteriologischer Hilfsapparat*.“ Vortr. demonstriert einen von Dr. Lendl-Budapest konstruierten Apparat, welchen er in Verbindung mit dem Reichert'schen Plattenkondensor bei der Untersuchung tuberkulöser Sputa verwendet. Im Sanatorium

des Dr. Wettenstein in Budapest werden die Kranken mit Comain behandelt, wodurch die Bacillen im Sputum zerfallen und mit dem Fortschritte der Heilung verschwinden. Da es nun wichtig ist, um den Fortschritt der Genesung zu konstatieren, diese Degeneration zu beobachten, so benutzt Vortr. zu diesem Zwecke den demonstrierten Vergrößerungsapparat.

Diskussion: In der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß die Theorie nicht mit den geschilderten Verhältnissen übereinstimmen könne, und um praktische Demonstration bei geeigneten Lichtverhältnissen ersucht. [R. 3128.]

Vorträge aus anderen Abteilungen.

A. Naturwissenschaftliche Hauptgruppe.

Abteilung II.

Physik einschließlich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

H. Lehmann-Jena: „*Interferenzfarbenphotographie mit festem Metallspiegel*.“ Die von den Franzosen E. Becquerel (1848) und G. Lippmann (1891) technisch begründete und ausgearbeitete und von den deutschen Gelehrten W. Zenker (1868) und Otto Wiener (1888) theoretisch behandelte Interferenzfarbenphotographie stellt bekanntlich die reizvollste und interessanteste Lösung des Problems der Farbenphotographie in natürlichen Farben dar. Der große Reiz liegt hierbei darin, Farben von außerordentlicher Leuchtkraft, wie sie kein anderes Verfahren hervorbringt, gewissermaßen aus nichts entstehen zu sehen; und das Interessanteste an der Methode beruht auf der Möglichkeit, an ihr die Lehre von der Wellennatur des Lichtes nach verschiedenen Richtungen hin praktisch studieren und prüfen zu können.

Bisher bedurfte man nun zur Erzeugung derartiger Interferenzfarbenphotographien eines besonderen Apparates, der Quecksilberkassette, die an die photographische Kamera angesteckt wird, was das Verfahren unbequem und kostspielig machte.

Der Vortr. beschreibt ein mit Unterstützung des Zeisswerkes in Jena' ausgearbeitetes Verfahren, das die Verwendung besonderer Apparate unnötig macht. Hierbei wird an Stelle des Lippmann'schen flüssigen Quecksilberspiegels ein fester Spiegel, Nickel oder Silber, verwendet, auf den die empfindliche Schicht aufgegossen wird. Derartige Spiegelplatten gestatten die Verwendung jeder beliebigen Kassette und Kamera ohne jede Änderung. Es ist zu hoffen, daß durch diese Vereinfachung dem interessanten Verfahren neue Anhänger zugeführt werden. [N. F. R. 3163.]

Hallwachs-Dresden: „*Über Lichtelektrisches und Optisches*.“ Vortr. meinte, daß im Anschluß an die bekannten Versuche von Elster und Geitel über die lichtelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle sich vielfach die Meinung gebildet habe, als ob gerade im sichtbaren Gebiet

die lichtelektrischen Erscheinungen der Alkalimetalle hervorgebracht würden, während sie im Ultravioletten weniger empfindlich seien. So sei in einer Doktorarbeit von Braun für Kalium ein Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei 440 mm angegeben. Aber jeder, der sich mit lichtelektrischen Erscheinungen beschäftigt habe, wisse, daß ihr eigentliches Gebiet das der ultravioletten Strahlen sei, in sichtbarem Gebiet könne höchstens ein sekundäres, nie ein primäres Maximum liegen. Gegenteilige Annahmen würden wohl auf einer Unvollständigkeit der Untersuchung beruhen, die bis ins Ultraviolett hinein erstreckt werden müsse. Da er zufällig eine Kaliumzelle mit Quarzfenster besaß, die für einen anderen Zweck hergestellt war, so hat er ihre lichtelektrische Empfindlichkeit für eine Anzahl Linien der Quecksilberlampe untersucht, und eine thermoelektrische Ausmessung der Energie der betr. Linien zugefügt, so daß die spezifische lichtelektrische Empfindlichkeit d. h. die lichtelektrische Empfindlichkeit bezogen auf gleiche einstrahlende Energiemengen ermittelt werden konnte. Es zeigte sich, daß von einem im Sichtbaren liegenden Maximum nichts mehr wahrzunehmen ist, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit vielmehr im Ultraviolett am größten ist.

Daß das Kalium zu so vielen Mißverständnissen Veranlassung gegeben hat, kann der Vortr. sich kaum anders erklären, als daß die betreffenden Beobachter sich gescheut haben, auf ihre Glaszelle eine Quarzzelle heraufzusetzen.

Vortr. fügte weiter hinzu, daß man bei solchen und ähnlichen Versuchen genötigt sei, Wellenlängen auszumessen, was meist sehr umständlich sei: man müsse ein Spektrometer in einem verdunkelten Raume aufstellen, um zu photographieren, zuweilen müssen auch die Meßvorrichtungen in andere Versuchsanordnungen eingebaut werden, wobei das Spektrometer zuweilen geneigt aufgestellt werden müsse, was die Sache noch zeitraubender mache. Manchmal kann man sich durch Entwerfen des Spektrums auf einem Uranglas helfen, doch muß auch hier der Raum verdunkelt werden, um die Identifizierung der Fluoreszenzlinien mit denen der veröffentlichten Photographien zu ermöglichen. Lediglich als Mittel zum Zweck be-

trachtet, sei diese Arbeit doch recht zeitraubend, und der Vortr. hat deshalb versucht, eine Art Landkarte für die Wellenlängen herzustellen, indem er das ultraviolette Spektrum auf lichtempfindliches Entwicklungspapier photographierte, das für sichtbares Licht unempfindlich ist, so daß das Zimmer beim Photographieren nicht verdunkelt zu werden braucht. Er hat auf diese Weise eine recht brauchbare Landkarte bekommen, die er zur Ansicht herumzeigte.

Weiter führte der Vortr. noch eine kleine Bemerkung über Spektren im sichtbaren Gebiet hinzu. Da farbige Spektraltafeln nur für die mittels Bunsenbrenner erzeugten Spektren existieren, prägen sich deren Bilder jedem fest ein, und wenn nun in der Vorlesung z. B. beim Versuch mit der Umkehrung der Natriumlinien Spektren im Bogenlichte entworfen werden, wollen die Zuhörer gar nicht glauben, daß das hierbei auftretende Spektrum mit den vielen Linien ein Natriumspektrum sei. Deshalb hat der Vortr. Spektren von Natrium, Lithium und Barium bei der Temperatur des Bogenlichtes anfangs mit Buntstift gezeichnet und dann in einer Dreifarbenphotographie herstellen lassen. Es wäre praktisch, solche Tafeln als Unterrichtsmittel zu gebrauchen, um dem Vorurteil über die Natur dieser Spektren, die man eben immer nur bei der Temperatur des Bunsenbrenners sieht, zu begegnen.

In der Diskussion meinte Prof. Elster, bezüglich der ersten Mitteilung, daß die Oberfläche des Kaliums sich vielleicht mit organischem Kitt bedeckt habe, und deshalb das Kalium sich nicht mehr wie ein Alkalimetall verhalte. Prof. Hallwachs wies jedoch die Möglichkeit derartiger Versuchsfehler sehr entschieden zurück. Prof. Kayser-Bonn legte sich sehr entschieden für die Zuverlässigkeit der Beobachtungen in der Braunschen Dissertation, die bei ihm gemacht ist, ein und betonte, daß, wie beim Natrium, so auch beim Kalium und Rubidium Maxima der Empfindlichkeit im sichtbaren Teil gefunden seien, und daß diese Maximalstellen mit zunehmendem Atomgewicht ganz auffallend in derselben Weise nach Rot hinrücken, wie die Nebenserien. Damit sei eine Gesetzmäßigkeit nachgewiesen, die mit anderen spektralen Eigenschaften in Verbindung steht, wodurch es doch sehr wahrscheinlich werde, daß die Tatsache nicht durch Beobachtungsfehler gefunden ist.

Aber ebenso entschieden betonte Prof. Hallwachs, daß jeder, der sich mit lichtelektrischen Erscheinungen beschäftige, genau wisse, daß es sich nur um Erscheinungen im ultravioletten Gebiet handele, und daß die Diskussion nur bestätigt habe, daß wirklich manche der Ansicht seien, bei diesen Dingen trete die starke Lichtempfindlichkeit im sichtbaren Gebiete auf und nehme nach Ultraviolett hin ab. [N. F. R. 3165.]

Dr. L. Meitner-Wien: „Strahlen und Zerfallsprodukte des Radiums.“ Die Vortr. berichtet über zwei Arbeiten, die von ihm in Gemeinschaft mit O. Hahn in Berlin ausgeführt wurden. Ausgehend von der aus früheren Resultaten gewonnenen Schlußfolgerung, daß einheitliche radioaktive Substanzen nur eine Gruppe von Strahlen aussenden, wurde die Trennung vom RaC, das zwei verschiedene Strahlenarten emittiert, in zwei

Substanzen versucht und durchgeführt. Die Methode war die von den Verff. in einer früheren Arbeit dargelegte „Rückstoßmethode“. Die Versuche wurden teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Druck ausgeführt und ergaben, daß RaC aus mindestens 2, eventuell sogar 3 Substanzen besteht. Für die letztere Annahme spricht auch der Umstand, daß auch beim Aktinium und Thorium der aktive Niederschlag nur aus Substanzen besteht, die entweder α - oder β -Strahlen, nicht aber beide Strahlenarten zugleich emittieren. Da nun RaC einen α - und zwei β -Strahlen besitzt, ist es nicht unwahrscheinlich, daß es sich aus 3 Substanzen zusammensetzt. Eine weitere Stütze für die Annahme, daß α - und β -Strahlen getrennt auftreten, kann aus einer von den Verff. aufgefundenen neuen Strahlung beim Ra gewonnen werden. Systematische Versuche haben ergeben, daß diese Strahlen, deren Absorptionskoeffizient etwa 300 cm^{-1} ist, dem Radium selbst angehören, während die dem Ra bisher zuerkannten Strahlen vielleicht einem zwischen Ra und der Emanation liegenden Produkt, das dann als RaX anzusprechen wäre, zugeschrieben werden müßten. [N. F. R. 3164.]

A. Korn-Berlin-München: „Über die Herabsetzung der Trägheit von Selenzellen durch die Kompensationsmethode.“ Es ist bekannt, daß die Selenzellen, deren Lichtempfindlichkeit das wesentlichste Element in der Kornschen Fernphotographie darstellt, ihre Widerstände nicht instantan mit ihren Belichtungsänderungen wechseln; der Verminderung dieser Trägheitserscheinung sind die hauptsächlichsten Bestrebungen zur Verbesserung der fernphotographischen Methode gewidmet. Ein wesentlicher Fortschritt wurde vor ca. 3 Jahren durch die Anwendung der Kompensationsmethode erzielt, welche darin besteht, daß man zwei Selenzellen denselben oder doch proportionalen Belichtungen aussetzt, die beiden Zellen einander entgegenschaltet und die Differenzwirkung der beiden Zellen ausnützt, bei welcher sich die Trägheitswirkungen teilweise aufheben. Um die richtigen Prinzipien zur Auswahl von Zellen zu finden, welche sich zur Kompensation eignen, war ein eingehendes Studium der Selenachwirkung erforderlich; die hauptsächlichsten Resultate der in bezug hierauf angestellten Untersuchungen werden in diesem Vortrage dargelegt, den Zellen bestimmte Empfindlichkeits- und Trägheitskonstanten zugeordnet. Im Falle der Kompensation müssen je zwei Zellen bestimmte Relationen erfüllen, und nach diesen sind die Zellen auszuwählen. [N. F. R. 3031.]

Abteilung VIII.

Mineralogie, Geologie und Paläontologie.

Fr. Foehr: „Ein neues Mineralsystem.“ Die zahlreichen Mineralsysteme zerfallen in physikalisch-chemische und in rein chemische. Der Vortr. bevorzugt aus didaktischen Gründen die ersteren. Er befürwortet die Einführung eines Dezimalsystemes, ähnlich wie es Dewey mit Erfolg in der Bibliographie angewendet hat und baut das altbewährte System Breithaupt-Weisbach zu einem solchen aus.

Dabei schafft er den Begriff der Kennnummer, einer dreizifferigen Zahl, welche für

jedes Mineral in der ersten Ziffer die Klasse, in der zweiten die Ordnung und in der dritten die Gruppe und damit die wichtigsten Eigenschaften des Mineralen angibt. Bei der Errichtung der zehn Klassen ist besonders auf den für die Entstehung der Mineralien so wichtigen Wassergehalt Gewicht gelegt. Die zehn Klassen sind: 0. K a u s t e, z. B. Bernstein, 1. Hydrolite, z. B. Steinsalz, 2. Silicite, z. B. Feldspat, 3. Hydro-silicite, z. B. Serpentin, 4. Asilicite, z. B. Kalkspat, 5. Hydroasilicite, z. B. Gips, 6. Metallolite, z. B. Spateisenstein, 7. Hydro-metallolite, z. B. Malachit, 8. Metallite, z. B. Zinnstein, 9. Thiometallite, z. B. Schwefelkies.

Die zehn Ordnungen umfassen die zehn kristallographischen Systeme und zwar 0. amorph, 1. regulär holoedrisch, 2. regulär hemiedrisch, 3. hexagonal holoedrisch, 4. hexagonal hemiedrisch, 5. tetragonal holoedrisch, 6. tetragonal hemiedrisch, 7. rhombisch, 8. monoklin, 9. triklin.

Die zehn Gruppen bezeichnen die Härte der Mineralien, also 0 = Härte 0–0,99, 1 = Härte 1–1,99, Gruppe 2 = Härte 2–2,99, Gruppe 3 = Härte 3–3,99 usw.

So zeigt die Kennnummer eines Mineralen ohne weiteres seine hauptsächlichsten Eigenschaften an, z. B. 112 Steinsalz (Kl. 1, Ordg. 1, Gr. 2) heißt, daß dieses Mineral wasserlöslich ist, daß es regulär holoedrisch kristallisiert und die Härte 2 besitzt. Aus der Kennnummer des Magnetits 816 (achthundertsechzehn) geht hervor, daß dieses Mineral eine schwefelfreie Verbindung eines Schwermetalles ist (Kl. 8, Metallite), daß es regulär holoedrisch kristallisiert (Ordnung 1, regulär holoedrisch) und daß es die Härte 6 besitzt (Gruppe 6).

Will man ein Mineral noch genauer chemisch charakterisieren, so fügt man der Kennnummer, durch ein Komma getrennt, das Molekulargewicht bei, z. B. Steinsalz 112,58, Sylvit 122,74.

Das neue System ist besonders geeignet, bei der Einführung in die Mineralbestimmung verwendet zu werden, da der Studierende in den allermeisten Fällen die Klasse, Ordnung und Gruppe des Minerals ganz leicht feststellen kann und sich so rasch mit den wichtigsten Eigenschaften des Minerals vertraut macht.

Das System hat sich bei der Unterrichtspraxis des Friedrich-Polytechnikums zu Köthen bereits bewährt. [N. F. R. 3068.]

E. Dittler: „Die Anwendung der organischen Färbetechnik auf Mineralpulver.“ Was das Anfärbevermögen der Mineralstoffe betrifft, so hatte bereits H u n d e s h a g e n gefunden, daß nur Körper von in niederem Grade entwickelter kristallographischer Individualität chromatophile Eigenschaften besitzen, am besten sich aber gelatinöse oder feinkörnige amorphe Mineralkörper anfärben. Ob hierbei chemische Reaktionen oder Adsorptionserscheinungen mitspielen, darüber herrschen verschiedene Ansichten. Da die Farbstofflösungen größtenteils kolloidale Lösungen sind, so war es, besonders seit F. C o r n u auf die große Verbreitung der Mineralgele in der Natur und C. D ö l t e r auf die kolloidalen Eigenschaften vieler Mineralkörper aufmerksam gemacht hatte, naheliegend, diese Frage im Lichte der Kolloidchemie des näheren zu

behandeln. Zur Untersuchung gelangten ca. 40 gelartige und kristallisierte Mineralstoffe verschiedenster chemischer Zusammensetzung. Die fein zerriebenen Mineralpulver wurden 12 Stunden lang basischen und sauren organischen Farbstofflösungen ausgesetzt und hernach ausgewaschen. Die Resultate waren:

1. In der Hydroxydgruppe und in der Gruppe der wasserhaltigen Arsenate, Antimonate und Phosphate, welche mit Ausnahme des Pharmakoliths und Wapplerits sauer reagierten, herrschte fast ausschließliche Neigung zu basischen Farbstoffen. Am intensivsten färbten sich Mineralien mit großem Wassergehalt an, wobei die Anfärbung auch bei nicht zu starkem Erhitzen aufrecht erhalten blieb.

Die kristallisierten Phosphate und Arsenate dagegen verhielten sich färbesich indifferent.

2. In der Tonerde-Kieselsäuregruppe waren es vor allem die kieselsäurereichen, wie z. B. der Razumoffstein, die sich fast augenblicklich anfärbten, während der kieselsäurearme Schrötterit erst nach längerem Stehen die basischen Farbstoffe aufgenommen hatte. In der Mitte zwischen beiden standen Dillenit, Mythin, Oranizit usw. Der wasserreichere, stark sauer reagierende Allophan färbte sich kräftiger an als der ähnlich zusammengesetzte, aber wasserärmere Mitochin.

3. Die meisten Mineralien der Talkgruppe verhielten sich indifferent oder oxyphil.

Der Gegenstand schien dem Anfärbevermögen besonders günstig zu sein. Beim Vergleich des Färbevorganges der kristallisierten gegenüber den amorphen Varietäten und aus dem Verhalten der Mineralsubstanzen gegenüber Methylorange tritt die physikalische Seite der Anfärbung unverkennbar in den Vordergrund. Die höheren Absorptionsverbindungen färben sich weniger stark an als die primären. Bei den wenigen Mineralien, welche nach der Auffassung der Kolloidchemie eingetrocknete Hydrogele darstellen, spielt der Wassergehalt neben der chemischen Beeinflussung des Färbvorganges insofern eine große Rolle, als solche mit großem Wasserreichtum gegenüber basischen oder sauren Farbstoffen auch eine geringere Permeabilität erkennen lassen, so daß Adsorption und chemische Reaktion innig ineinander greifen und die erstere geradezu als eine Vorläuferin der chemischen Wirkungen zwischen Substanz und Farbstoff angesehen werden darf.

Chemische Reaktion und Adsorption sollten daher nicht voneinander getrennt werden.

[N. F. R. 3124.]

G. Linck-Jena: „Über Dolomitbildung.“ Der Vortragende führt zunächst aus, daß man bis jetzt 4 Modifikationen des kohlensauren Kalkes kennt: eine gallertartige isotrope, die wahrscheinlich monoklin kristallisierende V a t e r s c h e Modifikation, den rhombischen Aragonit und den hexagonal-rhomboedrischen Kalkspat. Neben diesen besteht der rhomboedrisch-tetartoedrische Dolomit als ein Doppelsalz von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Magnesium, über dessen Beziehung zu den Modifikationen des kohlensauren Kalkes und über dessen Bildung bislang wenig bekannt war. Die Untersuchungen des Redners haben nun ergeben, daß ein wasserfreies Mischsalz der Carbonate des Magnesiums und Calciums existiert,

welches mit der Vaterschen Modifikation des Calciumcarbonats isomorph zu sein scheint. Dieses Mischsalz bildet sich als Produkt eines chemischen Gleichgewichtes in Lösungen, die zugleich lösliche Salze des Calciums und Magnesiums enthalten und mit Carbonaten (Ammoniumcarbonat) gefällt werden. Der Gehalt an Magnesiumcarbonat ist abhängig von dem Magnesiumgehalt der Lösungen derart, daß immer eine bestimmte Menge des Magnesiumcarbonats in der Lösung verbleibt. Das Mischsalz wandelt sich bei gleichem Molekularverhältnis von Magnesium- und Calciumcarbonat leicht in ein Doppelsalz um, das dem Dolomit zu entsprechen scheint. Dieses Doppelsalz vermag auch direkt zu entstehen, wenn gewisse Bedingungen bei der Krystallisation erfüllt sind — z. B. geringer Kohlensäureüberdruck, Gegenwart von Schwefelwasserstoff usw. Danach kennt man also jetzt die Möglichkeiten für die Abscheidung von Calcium-Magnesiumcarbonaten in der Natur. Sie sind immer das Produkt eines Gleichgewichtes zwischen Magnesiumcarbonat im Bodenkörper und in der Lösung. Bei Entstehung des Mischsalzes kann dieses unter gewissen Umständen in das Doppelsalz Dolomit übergeführt werden.

Nach diesen Ausführungen wurde ein Überblick über die seit etwa 60 Jahren unternommenen Versuche zur künstlichen Darstellung des Dolomits gegeben. Man kann jetzt die Ursachen einigermaßen übersehen, warum es dem einen Forscher gelungen ist, ein Produkt herzustellen, welches zwar ein Magnesiumcalciumcarbonat, aber kein Dolomit war, während andere Dolomit in geringen Mengen erhielten und wieder andere völlig resultatlos arbeiteten.

Man kann jetzt aber auch eine Vorstellung erlangen von der Bildung jener Gesteine, die man als Dolomite bezeichnet, die in der Natur in ungeheurer Menge vorkommen, in der Technik eine große Bedeutung besitzen, und deren Bildungsweise schon seit 130 Jahren den Geist bedeutender Geologen wie eines L e o p. v. B u c h beschäftigten.

Über die Hypothesen jener Geologen gab hierauf der Votr. ebenfalls einen kurzen Überblick, in welchem er zeigte, daß die einen dafür der Erde entströmende Chlormagnesiumdämpfe und ihre Einwirkung auf Kalkstein verantwortlich machten, während andere nur an eine wässrige Durchtränkung des Kalksteines entweder mit Lösungen von Magnesiumsulfat oder -chlorid oder auch von Magnesiumbicarbonat glaubten, wieder andere darin einfach das Sediment von magnesiumhaltigen Hartgebilden von Tieren und Pflanzen sahen, noch andere glaubten, die Dolomite seien aus magnesiumhaltigen Kalksteinen durch Auslaugung des überschüssigen Calciumcarbonatgehaltes entstanden und einige endlich sich für direkten chemischen Absatz aussprachen.

Nach des Vortragenden Experimenten stellt sich nun die Entstehung der Dolomite so dar, daß wir verschiedene Wege der Bildung in der Natur haben.

Weitaus die meisten und auch die mächtigsten Dolomitlager sind gebildet aus ursprünglich kalkigen Sedimenten von Tieren (Korallen) oder auch Pflanzen (Algen) in abgeschlossenen Meeresteilen oder

im Sediment selbst, wo eine freie Zirkulation des Meerwassers ausgeschlossen war und zwar im unmittelbaren Anschluß an die Verwesung der Organismen. Es bildet sich hierbei sehr viel Ammoniumcarbonat und Kohlensäure, auch Schwefelwasserstoff. Das erstere fällt aus dem Meerwasser teils direkt Calciummagnesiumcarbonat, teils tritt der als Aragonit abgeschiedene kohlensäure Kalk der Organismen bei seiner Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser mit dem gefällten Magnesiumcarbonat zusammen und wandelt sich so entweder zuerst in das Mischsalz oder gleich in Dolomit um. Hierbei werden natürlich die organischen Strukturen völlig zerstört.

Was aber hier unmittelbar im Anschluß an den Absatz kalkiger Sedimente noch im Meere geschieht, kann auch vor sich gehen in bereits fossil gewordenen Kalksteinen, die noch reichlich mit organischer Materie imprägniert sind (Stinkkalke). Werden sie von Bittersalz- oder Magnesiumchloridlösungen durchtränkt, dann kann sich bei ihnen oder an ihnen der gleiche Prozeß infolge des entstehenden kohlensäuren Ammoniums abspielen. Solche Dolomite werden natürlich meist nicht in so geschlossener, massiger Form, sondern in mehr wolkiger Verbreitung auftreten.

Eine weitere Möglichkeit der Entstehung ist die, daß Säuerlinge mit großem Gehalt an Magnesiumbicarbonat durch Kalksteine aus größeren Tiefen aufsteigen und bei dieser Gelegenheit Calciumcarbonat lösen. Aus dieser Lösung kann bei Druckverminderung Dolomit abgeschieden werden. Dieser Dolomit kann entweder als direkter Quellabsatz und rein auftreten, oder er setzt sich in sonst porösen Gesteinen ab und macht sie dolomitisch.

Zum Schlusse macht der Redner noch darauf aufmerksam, daß natürlich auch in magnesiumhaltigen Kalksteinen der Magnesiumgehalt durch Auslaugungsvorgänge angereichert werden kann, wenn die auslaugenden Lösungen schon selbst reich an Magnesiumcarbonat sind. [N. F. R. 3056.]

H. S. Boeke-Königsberg: „Über Salzpetrographie.“ Votr. führte aus, daß die Petrographie der Salzgesteine, welche die Salzablagerungen, insbesondere die deutschen Kalisalzlagern, aufbauen, sich eng an die Eruptivgesteinspetrographie anschließt und entsprechend getrieben werden muß. Während bei der Eruptivgesteinskunde die synthetischen Untersuchungen über die Bildung der Gesteine bei den beschreibenden und systematischen Forschungen bis jetzt noch stark zurückstehen, ist der umgekehrte Fall bei der Salzpetrographie zu beobachten. Namentlich durch die Untersuchungen von v a n ' t H o f f ist die Salzgesteinsgenese synthetisch im Laboratorium abschließend klargelegt. Jetzt gilt es, die Ergebnisse auf das Naturvorkommen zu übertragen.

Votr. bespricht die Methoden, die bei dieser Aufgabe zu benutzen seien und führt insbesondere eine von ihm angegebene graphische Darstellung der Salzgesteine vor. Schließlich wurde noch auf nachträgliche Veränderungen der Salzablagerungen infolge von geologischen Einflüssen näher eingegangen. [N. F. R. 3193.]

Abteilung IX.

Botanik.

F. Reinitzer-Graz: „Über die Enzyme des Akaziengummi.“ Der Votr. teilt mit, daß er durch seine Untersuchungen zu der Überzeugung gekommen sei, daß im Akaziengummi eine Oxydase, eine Peroxydase und eine Amylase vorkommt, und daß letztere ein Gemisch von mindestens zwei, wahrscheinlich aber von mehreren Enzymen darstelle. Diese verschiedenen Enzyme sind in den verschiedenen Sorten des Akaziengummi und in verschiedenen Gummiarten in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorhanden, und es kann auch das eine oder andere dieser Enzyme gänzlich fehlen, was auch von den Teilen der Amylase gilt. Auch gegen Gifte und höhere Temperaturen verhalten sie sich verschieden. Das sog. „Gummiferment“ Wiesners ist also kein einheitlicher Körper. Gegenüber den von verschiedenen Seiten gemachten Angaben, daß die Oxydase-Reaktionen durch Mangan- oder Eisensalze in sehr schwach alkalischer Lösung hervorgerufen werden, ist es bemerkenswert, daß sich die Reaktionen beim Gummi auch in deutlich saurer Lösung vollziehen, und daß Gummi zwar deutlich nachweisbare Eisenmengen enthält, dagegen Mangan darin nicht sicher nachweisbar ist. Die Amylase bildet aus Kleister neben Dextrin Maltose, wogegen im ursprünglichen Gummi Dextrose vorhanden ist. Die Maltose wurde als Osazon in kristallisiertem Zustande abgeschieden, und dieses an seiner Löslichkeit in 5%igem Aceton und seiner Rechtsdrehung erkannt. Die Amylase wurde ferner durch Absorption mit Fibrin vom Gummi und der darin vorhandenen Dextrose getrennt. Das mit der Amylase beladene Fibrin erzeugte aus Kleister reichlich Zucker. Auch konnte durch ein zuckerfreies, amylassereiches Marillengummi aus Kleister Zucker erhalten werden. Dasselbe gelang auch durch amylasshaltigen Tragant. Die Amylase des Gummis greift unverkleisterte Stärke bei 50° binnen acht Tagen nicht an. Auch von Kleister läßt sie einen ganz kleinen Anteil von Amylopektin ungelöst, wenn bei der Kleisterbildung der Grad der Hydrolyse nicht genügend weit gegangen ist. Die unlöslichen Anteile des Kirsch- und Pflaumengummi und des Tragants vermag sie weder zu lösen, noch zu verzuckern. Sie wirkt auf Kleister am kräftigsten zwischen 67 und 70°. Beim Filtrieren einer Gummilösung durch ein Pukalfilter wird ein sehr großer Teil der Kolloide des Gummis zurückgehalten, welcher den zuckerbildenden Anteil der Amylase entweder vollständig oder zum größten Teil festhält, während in das Filtrat ein erheblicher Teil des stärkelösenden Enzyms übergeht. Durch ein passendes Filter läßt sich auf diese Weise der stärkelösende Anteil der Amylase von dem zuckerbildenden trennen. Auf diese Weise erklärt es sich, daß Grafe mit Hilfe eines durch ein Pukalfilter gesaugten Gummis aus Kleister eine Flüssigkeit erhielt, in der er keine Zuckervermehrung nachweisen konnte. Die von Grafe aufgestellte Behauptung, daß das „Gummiferment“ in Äther teilweise löslich sei, ist unrichtig und beruht auf der Anwendung von unreinem, saurem Äther. Die Amylase des Gummis hat mit dessen Entstehung aus anderen Kohlehydraten nichts zu tun. Ihr

Vorkommen im Gummi erklärt sich vielmehr leicht aus dem allgemeinen Vorkommen von Amylasen in Holz und Rinde vieler Bäume, wie es Butkewitsch nachgewiesen hat. Auch die im Handelsgummi vorkommenden Rindenstücke enthalten Amylase. Schließlich bemerkte der Votr. noch, daß das Schäumen von Gummilösungen nicht, wie Wiesner behauptet, auf ihrem Enzymgehalt beruht, sondern dem Gummi selbst zukommt. Eine ausführliche Mitteilung wird in der Z. f. physiol. Chem. veröffentlicht werden. [N. F. R. 3127.]

F. Reinitzer-Graz: „Über Siambenzoe.“ Da das Benzoeharz ursprünglich als milchweißer Körper ausfließt, kann es das braune Siarésinotannol, das Lüdy darin als Hauptbestandteil gefunden hat, nicht enthalten. Die Siambenzoe in losen Mandeln ist ganz kristallinisch. Sie schmilzt bei 59° und wird durch Erwärmen auf 40–50° im Dunkeln allmählich gelbrot, rot, braunrot und amorph. Da eine Veränderung in Kohlenstoff oder Wasserstoff ausbleibt, beruht sie auf einer Oxydation. Die rein dargestellten Kristalle der Benzoe schmelzen bei 72,8°, sind monoklin, farblos und werden bei 40–50° ebenfalls rot bis braun und amorph. Sie bestehen aus dem Benzoat eines Harzalkohols, den der Votr. Lubanol nennt. Sie geben mit FeCl_3 eine Grünfärbung und lassen sich noch benzoylieren, wobei sie einen neuen kristallisierbaren Körper liefern. Das Lubanolbenzoat gibt die Liebermannsche und Salkowskische Reaktion und eine schöne Blaufärbung beim Erwärmen mit Chloralhydrat. Die Siambenzoe enthält ferner das Benzoat eines dem Lüdy'schen Benzoeresitannol ähnlichen Körpers, der aber sauerstoffreicher ist als dieses, bei 279° schmilzt, in schönen prismatischen Nadeln kristallisiert und in alkoholischer Lösung rechts dreht. Der Votr. nennt ihn Siarésinol. Er gibt eine in Wasser schwer lösliche Natriumverbindung, welche aus Alkohol in schönen langen Nadeln kristallisiert und zur Abscheidung verwendet werden kann. Das Siarésinol ist gegen Sauerstoff nicht empfindlich, ändert bei 40–50° seine Farbe nicht, gibt mit FeCl_3 keine Färbung, zeigt aber die Liebermannsche und Salkowskische Reaktion. Endlich enthält die Siambenzoe ein amorphes, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rötendes Benzoat, das sich ebenfalls noch weiter benzoylieren läßt, leicht verseifbar ist und durch CS_2 in zwei verschiedene Körper getrennt werden kann. Durch längeres Erhitzen auf 100° in alkalischer Lösung verwandelt es sich in das Lüdy'sche Siarésinotannol. Auch die Sumatrabenzoe fließt ursprünglich als milchweißes Harz aus; es ist also auch das Sumatresinotannol ein nachträglich entstehendes Oxydationsprodukt. Das Harz entsteht im Baume erst durch die Wirkung des Wundreizes und kann nicht aus den Bestandteilen der Rinde hervorgegangen sein. Der rein technische, für physiologische Zwecke unbrauchbare Gerbstoffbegriff ist für die Erklärung der Entstehung des Harzes nicht verwendbar. Es muß vielmehr als das Ausscheidungsprodukt des krankhaft gereizten Protoplasmas betrachtet werden. [R. 3130.]

Abteilung XI.

Anthropologie, Ethnologie und Prähistorie.

Gorjanovic-Kramberger, Agram: „Über ein vermutliches Feuerholz (Feuerbohrer) des Urmenschen aus Krapina.“ Daß der paläolithische Mensch bereits das Feuer kannte und gebrauchte, ist eine allgemein bekannte Tatsache. Überall, wo man Reste des mitteldiluvialen Urmenschen — *Homo primigenius* — fand, fand man auch unzweideutige Merkmale, welche von der Benutzung des Feuers herrührten. Asche und Holzkohle, angebrannte tierische, ja menschliche Knochen liefern uns dafür untrügliche Beweise. Doch unerledigt blieb noch die Frage: Auf welche Weise verschaffte sich der Urmensch sein Feuer? Verdankte er es den Naturgewalten (Blitzschlag, Erdbrand usw.), oder war er bereits imstande, sich dasselbe selbst zu machen? — Es scheint, daß diese Frage nun auch ihre Lösung gefunden hat.

Im Jahre 1903 oder 1904 fand der Votr. in Krapina in den mit Tier- und Menschenresten erfüllten diluvialen Sanden auch einen 88 mm langen und 9,8—15 mm dicken Buchenholzstab, welcher wegen seiner sonderlichen Gestalt sofort auffiel. Sein unteres Ende ist abgerundet, das obere abgebrochene aber etwas abgeflacht und seitwärts ein wenig verdickt. Die ganze Oberfläche zeigt deutliche Schnittflächen mit teilweise plötzlichen Absätzen.

Votr. ist der auch von Dr. Fr. Sarasin geteilten Ansicht, daß es sich hier um einen sog. Feuerbohrer handelt, ähnlich, wie ihn die Eskimos

(vgl. W. Hough: Fire-Making apparatus, Taf. 74, Abb. 21) zum Feueranzünden gebrauchen.

[N. F. R. 3023.]

K. Oppenheimer-München: „Eine Methode zur ziffernmäßigen Festsetzung des Ernährungszustandes.“ Redner hat gefunden, daß der Oberarmumfang beim gutgenährten Individuum ca. 30% des Brustumfangs ausmacht.

Dieses Verhältnis, und das ist das Interessante an der Sache, trifft beim Kinde genau so zu wie beim Erwachsenen. Alle Maße: Länge, Gewicht, Brustumfang, Armumfang, steigen von der Geburt bis zum Mannesalter, nur das Verhältnis zwischen Brust und Oberarmumfang bleibt konstant. Unabhängig von Alter und Wachstum wird diese Proportion einzig und allein durch den Ernährungszustand des Individuums beeinflusst. Somit also ist in dieser Verhältniszahl, die Oppenheimer als Ernährungsquotient bezeichnet, ein absolut verlässiger Gradmesser für die Abmagerung eines Menschen gefunden.

Ausnahme bilden fette Individuen, die einen niedrigeren Ernährungsquotienten hatten als erwartet wurde, offenbar, weil hier der Fettansatz an der Brust stärker ist als am Arm.

An 920 Messungen beweist Oppenheimer die Richtigkeit seiner Methode.

Abgesehen von der wissenschaftlichen Seite ist diese Methode interessant, weil sie ermöglicht, vergleichende Studien in großem Maßstabe anzustellen. Es können Rassen auf diese Weise verglichen werden, aber auch soziale Schichten.

Abteilungssitzungen der medizinischen Hauptgruppe.

Abteilung XVI.

Innere Medizin, Pharmakologie, Balneologie und Hydrotherapie.

R. Brichta: Verf. berichtet über seine *Erfahrungen mit Magnesiumsuperoxyd* einer deutschen chemischen Fabrik mit einem Gehalt von bis zu 10% aktivem Sauerstoff. Die physiologische Wirkung beruht auf einer Vermehrung des Hämoglobingehaltes der roten Blutkörperchen, sowie anscheinend einer kleinen Steigerung des Blutdrucks. Die Menge des Harns, sowie sein Gehalt an Chlornatrium und Harnstoff steigen. Es findet osmotischer Austausch des durch Einwirkung der Salzsäure des Magens entstandenen Wasserstoffsuperoxyds statt, dessen aktiver Sauerstoff zur Unterstützung der Respiration dient. Dazu kommt die leicht anregende Wirkung, auch des entstandenen Magnesiumsalzes, auf die Darmwände und endlich die energische Desinfektionswirkung des Sauerstoffs gegenüber infektiösen Erkrankungen des Darmkanals. Bei solchen Krankheiten ist daher auch das Magnesiumsuperoxyd vor allen indiziert. Das Zinksuperoxyd empfiehlt Verf. als Salbe oder Puder gegen Hautkrankheiten. [N. F. R. 2950.]

Abteilung XVII.

Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften.

A. E. Haas-Wien: „Die antiken Hypothesen über das Wesen der physikalischen Grundkräfte.“ Der

Votr. brachte eine Übersicht über die mannigfachen Theorien, durch die die Naturforscher des Altertums die Grunderscheinungen der verschiedenen Zweige der Physik zu erklären versuchten.

Die Bewegungen teilten die Alten in natürliche, die durch die Gravitation hervorgerufen werden, und in erzwingene ein, die nicht nur zu ihrer Entstehung, sondern auch zu ihrer Fortdauer einen Aufwand an Kraft erfordern. Aristoteles und die meisten der antiken Physiker nehmen an, daß jedem Grundstoffe eine bestimmte Region des Weltalls entspreche, daß also die natürliche Bewegung sowohl nach unten als auch nach oben gerichtet sein könne. Straton und die Atomistiker ließen nur die nach unten gerichtete Bewegung als natürlich gelten, während Platon die Schwere als das Streben des Teiles zum Verwandten Ganzen auffaßte.

Im Schalle erkannten die meisten Forscher des Altertums eine Erschütterung der Luft, während sie über das Wesen der thermischen Erscheinungen nur sehr unbestimmte Vorstellungen hatten. Die Anziehungskraft des Magnets und des Bernsteins suchten die antiken Physiker entweder durch die Unmöglichkeit eines leeren Raumes zu begründen oder durch Zuhilfenahme panpsychistischer Vorstellungen zu erklären.

Eine große Mannigfaltigkeit wiesen die op-