

(1869) strebt jede chemische Umwandlung, die sich ohne die Zwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, nach Erzeugung desjenigen Stoffes oder desjenigen Systems von Stoffen, welches die meiste Wärme entwickelt. Danach wäre die Affinität einfach mit der Wärmeentwicklung zu identifizieren. Das ist aber keineswegs immer der Fall. Der zweite Hauptsatz ergibt vielmehr, daß dies nur richtig ist, wenn die Affinität von der Temperatur unabhängig ist. Die vielen Ausnahmen entgingen freilich auch Berthelot nicht. Die Berthelotsche Regel trifft aber doch gar zu häufig zu, um absolut falsch zu sein. Diese von mir schon vor 20 Jahren betonte Vermutung hat sich als richtig herausgestellt, und es hat sich gezeigt, daß die Gesetzmäßigkeiten, die immer wieder Berthelots Scharfblick auf sich lenkten, Spezialfälle eines viel allgemeineren Satzes sind, indem die Affinität bei tiefen Temperaturen schon vor dem absoluten Nullpunkte unabhängig von der Temperatur wird. Dieser neue Satz, der sich den beiden älteren Hauptsätzen der Wärmetheorie an die Seite stellt, führt zu einer großen Anzahl von Konsequenzen, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind und sich hierbei stets bewahrheitet haben.

Die beiden älteren Sätze lassen sich auf die Erfahrung zurückführen, daß sich gewisse Vorrichtungen trotz aller Bemühungen nicht realisieren lassen. Auch der neue Wärmesatz kann (wenn er

auch nicht auf diesem immerhin umständlichen Wege gefunden wurde) in seiner wahrscheinlich allgemeinsten Fassung ebenfalls durch die Unmöglichkeit gekennzeichnet werden, einen gewissen Effekt zu erzielen. Wir könnten also die nunmehr bekannten drei Wärmesätze etwa in folgende Thesen fassen: 1. Es ist unmöglich, eine Maschine zu bauen, die fortwährend Wärme oder äußere Arbeit aus nichts schafft. 2. Es ist unmöglich, eine Maschine zu konstruieren, die fortdauernd die Wärme der Umgebung in äußere Arbeit verwandelt. 3. Es ist unmöglich, eine Vorrichtung zu ersinnen, durch die ein Körper völlig der Wärme beraubt, d. h. bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann.

Eine Schwierigkeit ergibt sich für die Anwendung des neuen Wärmesatzes bei Gasen, doch liegt hier wohl nicht eine Lücke in der Anwendung des neuen Wärmesatzes vor, sondern eine solche in unserer Anschauung über das Wesen des Gaszustandes bei sehr tiefen Temperaturen. Aber das ist ja gerade der Reiz der naturwissenschaftlichen Forschung, daß, wenn man ein Gebiet einigermaßen urbar gemacht zu haben glaubt, immer noch mehr als genug für künftige Arbeit zu tun übrig bleibt.

Sarasin, Basel: „Über den gegenwärtigen Stand des Weltnaturschutzes“.

H. Küttner, Breslau: „Moderne Kriegschirurgie“.

## Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

### 5. Abteilung:

#### Chemie und Elektrochemie.

Sitzungsraum: Großer Hörsaal des chemischen Instituts

Montag, den 16. September, nachm. 3 Uhr.

Vors. Prof. Dr. H. Salkowski.

Zahl der Teilnehmer: 42.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Fresenius, Wiesbaden: „Über die Auffindung des Joda im Wasser des Toten Meeres und über den Nachweis des Jods in konzentrierten magnesiumreichen Salzlösungen.“ Der Vortr. gibt zunächst einen Überblick über alle ihm bekannt gewordenen Analysen von Wasser aus dem Toten Meere und teilt sodann die Ergebnisse seiner eigenen Analyse mit, wie folgt:  
Zeit der Entnahme des Wassers: Zweite Hälfte des Jahres 1909.

Zeit der Ausführung der Analyse: Winter 1909/10.

Spezifisches Gewicht des Wassers bei 15°I, 1,555.

a) Berechnet auf Ionen.

In 1 kg des Wassers sind enthalten:

Kationen.			
	Gramm	Milli-Mol.	Milligramm-Äquivalente
Kalium-Ion (K <sup>+</sup> )	4,441	113,6	113,6
Natrium-Ion (Na <sup>+</sup> )	25,88	1125	1125
Calcium-Ion (Ca <sup>++</sup> )	7,892	196,9	393,7
Magnesium-Ion (Mg <sup>++</sup> )	23,21	954,4	1909
Ferro-Ion (Fe <sup>++</sup> )	0,007 586	0,1358	0,2717
			3542

#### Anionen.

	Gramm	Milli-Mol.	Milligramm-Äquivalente
Chlor-Ion (Cl <sup>-</sup> )	124,1	3499	3499
Brom-Ion (Br <sup>-</sup> )	2,124	26,58	26,58
Jod-Ion (J <sup>-</sup> )	0,000247	0,001948	0,001948
Schwefelsäure-Ion (SO <sub>4</sub> <sup>==</sup> )	0,7319	7,619	15,24
Hydrocarbonat-Ion (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,06627	1,086	1,086
Summe	188,4		3542

b) Das Wasser entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr einer Lösung, welche in 1 kg enthält:

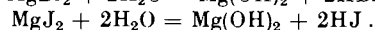
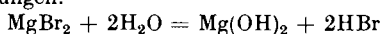
	g
Kaliumchlorid (KCl)	8,469
Natriumchlorid (NaCl)	64,23
Natriumjodid (NaJ)	0,000 292
Natriumbromid (NaBr)	2,735
Calciumchlorid (CaCl <sub>2</sub> )	21,85
Magnesiumchlorid (MgCl <sub>2</sub> )	90,13
Magnesiumsulfat (MgSO <sub>4</sub> )	0,9172
Magnesiumhydrocarbonat [Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,059 62
Ferrohydrocarbonat [Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,024 16
Summe	188,4

Aus seiner eigenen und aus den sonst ausgeführten Analysen geht hervor, daß das Wasser des Toten Meeres überaus stark mineralisiert ist. Aus der Darstellung der Analyse des Vortr. nach Ionen ergibt sich sofort, daß unter den Anionen das Chlor-Ion in außerordentlicher Weise hervortritt, dann folgt in weitem Abstände das Brom-Ion, während Sulfat-Ion stark zurücktritt, Hydrocarbonat-

Ion nur in überaus geringer Menge vorhanden ist und in noch geringerer Jod-Ion. Von den Kationen ist das Natrium-Ion vorwiegend, dann folgt das Magnesium-Ion; in weitem Abstände folgen dann Calcium-Ion und Kalium-Ion; Ferro-Ion ist nur in Spuren nachzuweisen.

Bei der Berechnung auf Salz geht aus sämtlichen mitgeteilten Analysen hervor, daß Magnesiumchlorid bei weitem in größter Menge vorhanden ist, dann folgt das Natriumchlorid, dann das Calciumchlorid, dann das Kaliumchlorid, hierauf das Natriumbromid. Sulfate sind nur in geringer, Hydrocarbonate in sehr geringer und Jodide in überaus geringer Menge vorhanden.

Es muß auffallen, daß alle anderen Analytiker Jod in dem Wasser des Toten Meeres überhaupt nicht nachgewiesen haben. Der Grund dürfte darin liegen, daß magnesiumreiche Salzlösungen beim Eindampfen Brom und namentlich Jod verlieren, und zwar infolge der Zersetzung von Magnesiumbromid und Magnesiumjodid im Sinne der folgenden Gleichungen:



Will man alles Brom und alles Jod beim Eindampfen in der Lösung behalten, dann ist es vorteilhaft, gleich zu Anfang die Magnesiumverbindungen durch Kalkmilch zu zersetzen, da bekanntlich Calciumbromid und Calciumjodid beim Eindampfen keine analoge Zersetzung erleiden wie Magnesiumbromid und Magnesiumjodid.

Der Vortr. hat deshalb zur Nachweisung und Bestimmung des Jods und Broms folgendes Verfahren benutzt:

1090 g des Wassers wurden zunächst etwas verdünnt, zum Sieden erhitzt und nun mit chemisch reiner Kalkmilch in genügendem Überschuß gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde filtriert und gründlich ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser, die stark alkalisch reagierten, wurden zur feuchten Salzmasse eingedampft. Nun wurde mit 96%igem Alkohol unter Zerreiben mit einem Pistill behandelt, bis zum gelinden Sieden erhitzt und filtriert. Dies wurde dreimal wiederholt. Die alkoholischen Auszüge wurden mit einigen Tropfen starker, chemisch reiner Kalilauge versetzt und der Alkohol abdestilliert. Den Rückstand brachte man in einer geräumigen Platinschale zur Trockne, erhitzte zum ganz gelinden Glühen und nahm mit Wasser auf. Die Lösung wurde in eine Stöpselflasche gebracht, mit einer geeigneten Menge reinen Schwefelkohlenstoffs versetzt, mit reiner Schwefelsäure angesäuert und dann, um das Jod frei zu machen, mit einigen Tropfen einer Auflösung von salpetriger Säure in reiner Schwefelsäure versetzt. Beim Schütteln nahm der Schwefelkohlenstoff eine deutlich rotviolette Färbung an. Die Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff wurde dann von der übrigen Flüssigkeit getrennt und sorgfältig ausgewaschen. Darauf wurde sie mit einer Thiosulfatlösung titriert, von der 10 ccm 0,000 749 g Jod in 1 kg entsprachen. Es wurden verbraucht 3,6 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 0,000 247 g Jod in 1 kg, entsprechend 0,000 292 g Jodnatrium in 1 kg.

In der von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit wurde dann das Brom

nebst einem Teil des Chlors mit Hilfe von Silberlösung gefällt und das Brom in üblicher Weise dadurch bestimmt, daß man die Gewichtsabnahme des Brom-Chlorsilbers beim Erhitzen im Chlorstromer bestimmte.

W. Böttger, Leipzig: „Studien über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.“ (Nach Versuchen der Herren Dr. Marjan Górski und Leo Guchmann.) Die Untersuchung schließt sich an eine Arbeit, über die ich auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Salzburg berichtet habe (s. 22, 1974 [1909]). Es war damals gezeigt worden, daß die Empfindlichkeit (E) einer Fällungsreaktion durch die Löslichkeit (L; . . .) nach den Nernstschen Löslichkeitsgesetzen berechnet) und die Sichtbarkeit bestimmt wird:  $E = L + S$  Unter Sichtbarkeit ist die kleinste Menge (in Molen pro Liter) zu verstehen, die abgeschieden sein muß, damit die Trübung erkannt wird, wenn ein bestimmtes Volumen zur Beobachtung gelangt.

Die seitdem ausgeführten Versuche betreffen die Vervollkommenung der Arbeitsweise. Im besonderen galt es, sich von Schwankungen in der Beleuchtung, die für die Erkennung kleiner Trübungen sehr wesentlich ist, unabhängig zu machen. Ferner war festzustellen, ob sich die angegebene Beziehung, deren Gültigkeit bisher nur für AgCl und AgBr erwiesen war, auch für andere Stoffe bewährt. Und drittens sollten noch andere Reaktionen in demselben Sinne untersucht werden, um verschiedene Reaktionstypen vergleichen zu können. In der ersten Mitteilung habe ich mich dem Brauch angeschlossen, die Empfindlichkeit als Konzentration, also als Menge in Molen pro L., anzugeben. Wir haben jedoch jetzt den von E. m. i. c. h. gemachten Vorschlag aufgenommen, die Empfindlichkeit als Verdünnung auszudrücken, also das Volumen anzugeben, in welchem ein Mol gelöst ist. Diese Bezeichnungsweise bietet den Vorzug, daß größeren Empfindlichkeiten größere Zahlen entsprechen. In zwei Punkten weichen wir allerdings von E. m. i. c. h. ab, nämlich einmal beziehen wir das Volumen nicht auf Äquivalente, sondern auf Mole, und weiterhin drücken wir das Volumen nicht in Kubikmetern, sondern in Litern aus. Demgemäß verstehen wir unter der Empfindlichkeit einer Reaktion dasjenige Volumen in L., in welchem wenigstens ein Mol des Stoffes oder Ions enthalten sein muß, damit mit dem Reagens von bestimmter Konzentration unter sonst definierten Bedingungen eine noch eben erkennbare Erscheinung (Fällung oder Färbung) eintritt, wenn ein bestimmtes Volumen zur Beobachtung gelangt.

Über die Arbeitsweise und die apparativen Hilfsmittel wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet. Hier mag nur bemerkt werden, daß ein Beleuchtungsapparat benutzt wurde, bei welchem ein Reagensglas in einem mit schwarzem Stoff ausgefüllten Kasten in die Spitze eines Lichtkegels gehalten und von der Seite beobachtet wurde.

Die untersuchten Reaktionen sind: Fällung von  $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;  $\text{HgCl}_2$  bei der Umsetzung:  $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{H}_2\text{Cl} + \text{SnCl}_4$ , und  $\text{HgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{HgCl} + \text{NaNO}_3$ ; Fällung von AgBr und AgJ; Prüfung auf Co mittels Rhodaniden, wobei in Gegenwart von Alkohol eine blaue Färbung entsteht.

Von den Ergebnissen sollen hier in der Hauptsache nur die Erwähnung finden, die bei der am eingehendsten studierten Reaktion: der Fällung von  $\text{BaSO}_4$ , erhalten worden sind. Die gefundenen Atomempfindlichkeiten sind in der folgenden Tabelle für verschiedene Konzentrationen des Reagens zusammengestellt.

1. Versuche mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Reagens.

Konz. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ : 0,0002-, 0,002-, 0,02-molar  
Atomempf.: 38,4 312,5 625  $\times 10^3$   
aus Beobachtungen nach etwa 6 Stunden.

2. Versuche mit  $\text{BaCl}_2$  als Reagens.

Konz. v.  $\text{BaCl}_2$ : 0,0002-, 0,002-, 0,02- 0,2-molar  
Atomempf.: 14,3 62,5 100 250  $\times 10^3$   
aus Beobachtungen nach 1—2 Stunden.

Die Werte der Atomempfindlichkeit nehmen, wie zu erwarten ist, mit der Konzentration des Reagens zu. Aber, wie man sieht, leistet  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Reagens auf  $\text{Ba}^{++}$  mehr als umgekehrt, obwohl zu erwarten wäre, daß die Verhältnisse ganz symmetrisch liegen, da es sich um ein Salz mit gleichwertigen Ionen handelt. — Ob der Unterschied reell oder nicht etwa dadurch vorgetäuscht ist, daß bei den beiden Beobachtungsreihen verschiedene Zeiten zwischen dem Vermischen der Lösungen und den Beobachtungen verstrichen sind, muß zunächst dahingestellt bleiben. Daß die Beobachtungen bei der zweiten Versuchsreihe nach kürzerer Zeit gemacht worden sind, hängt damit zusammen, daß die Trübungen rascher eintreten, wenn ein Überschuß von  $\text{BaCl}_2$  vorhanden ist. Seitdem ist allerdings in einem Falle festgestellt worden, daß man bei längerer Fortsetzung der Beobachtungen sehr nahe zu denselben Werten für die Atomempfindlichkeit kommt. So wurde für den Fall, daß eine 0,0002-molare Lösung von  $\text{BaCl}_2$  als Reagens dient, die Atomempfindlichkeit nach  $\frac{1}{2}$  1 2 2  $\frac{1}{2}$  3 48 St.  
zu 14 17 23 28 34 34 St.  $\times 10^3$  gefunden. Indessen für die anderen  $\text{BaCl}_2$ -Konz. sind derartige Beobachtungsreihen noch nicht durchgeführt, wie auch noch nicht systematisch untersucht worden ist, ob die bei Überschuß von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erzielten Ergebnisse Grenzwerte vorstellen.

Wenn man auf Grund der oben angegebenen Beziehung die Sichtbarkeit aus dem reziproken Wert der Atomempfindlichkeit und der Löslichkeit berechnet, stellt sich heraus, daß die Sichtbarkeit keineswegs konstant ist. Die Werte für S sind nämlich für die oben angegebenen Konzentrationen, wenn  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Reagens ist:

253 30 15  $\times 10^{-7}$

und wenn  $\text{BaCl}_2$  Reagens ist:

693 158 99 39  $\times 10^{-7}$ .

Diese Zahlen sind noch durch den Wert zu ergänzen, der sich auf Versuche mit äquivalenten Mengen bezieht, nämlich  $900 \times 10^{-7}$ . Der Gang in den Sichtbarkeitswerten kann keineswegs auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden. Denn die Unsicherheit der mitgeteilten Zahlen dürfte kaum 10—20% überschreiten. Eine völlig befriedigende Erklärung kann zurzeit noch nicht gegeben werden.

Von den übrigen Beobachtungen soll hier nur noch die Feststellung Erwähnung finden, daß bei den amorph ausfallenden Silberhalogeniden Übersättigungserscheinungen nicht zur Geltung kommen. (Die Trübungen treten, wenn überhaupt, innerhalb sehr kurzer Zeit auf.) Dementsprechend stimmen

die unter gleichen Bedingungen (nämlich beim Vermischen äquivalenter Mengen der betreffenden Ionen) abgeleiteten Werte für die Sichtbarkeit beim Silberbromid und Silberjodid sehr gut überein, obwohl die Werte für E und L der beiden Stoffe sehr verschieden sind. (S für  $\text{AgBr}$  ist  $0,3 \times 10^{-6}$ , für  $\text{AgJ}$   $0,34 \times 10^{-6}$ ).

Weiterhin ist auch bei diesen Stoffen ein sehr ausgesprochener Einfluß des Reagens beobachtet worden. Denn z. B. für das Silberbromid beträgt die Atomempfindlichkeit:

bei Anwendung äquivalenter Mengen  $1250 \times 10^3$ ,  
bei Überschuß von Silbernitrat (0,02 norm.)  
14 300  $\times 10^3$ ,

bei Überschuß von Kaliumbromid (0,02 norm.)  
2000  $\times 10^3$ .

Daß man zu einem größeren Werte der Atomempfindlichkeit kommt, wenn man mit einem Überschuß von Bromid oder Silbernitrat arbeitet, ist ohne weiteres einleuchtend. Aber wie man sieht, zeigen Bromion und Silberion von gleicher Konzentration einen deutlichen Unterschied in der Wirkung. Verwickelt werden die Verhältnisse noch dadurch, daß bei Stoffen von ähnlichem Charakter, wie bei  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgJ}$ , die spezifische Wirkung des Kations auf den Verteilungszustand nicht in demselben Grade zur Geltung zu kommen scheint.

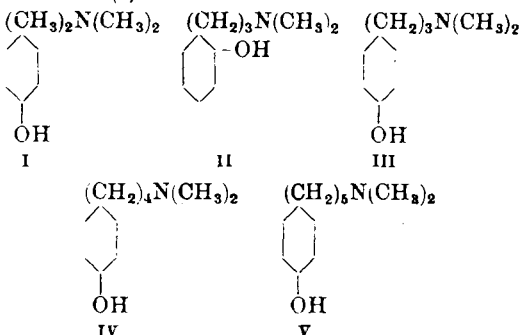
Welchen Einfluß der Verteilungszustand auf die Atomempfindlichkeit und damit auch auf die Sichtbarkeit hat, ersieht man auch aus folgenden Angaben. Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, in welchem Maße der von Alefeld erkannte Einfluß eines geringen Zusatzes von Äther, der bekanntlich das Zusammenflochten von  $\text{AgCl}$  befördert, in den Werten der Atomempfindlichkeit hervortritt. Es ergab sich, daß die Atomempfindlichkeit, die bei der Fällung von  $\text{AgCl}$   $1250 \times 10^3$  beträgt, wenn 0,02-norm  $\text{AgNO}_3$ -Lösung als Reagens dient, bei Zusatz von einigen Tropfen Äther (5 Tropfen auf 25 ccm) auf  $5000 \times 10^3$  ansteigt. Noch sehr viel größer ist der relative Unterschied in den Sichtbarkeitswerten, die man durch Substraktion der Löslichkeit von  $\text{AgCl}$  (in 0,02-norm  $\text{AgNO}_3$ -Lösung), d. h.  $0,15 \times 10^{-7}$ , von den reziproken Werten der Atomempfindlichkeit ( $0,8 \times 10^{-7}$  und  $0,2 \times 10^{-7}$ ) erhält.

Durch die mitgeteilten Beobachtungen wird zwar die Anwendbarkeit der am Anfang hervorgehobenen Beziehung eingeschränkt, und damit auch die Bestimmung der Sichtbarkeitsdaten, die nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den Psychologen Interesse haben, erschwert. Indessen, man kann noch auf einem anderen Wege zum Ziele gelangen, nämlich in der Weise, daß man einen feinen Niederschlag oder eine Suspension von dem Stoffe erzeugt, und diese dann mit reinem Wasser in bestimmten Verhältnissen, und zwar so weit verdünnt, bis im Beleuchtungsapparat keine Trübung mehr zu erkennen ist. Dabei werden infolge der Auflösung eines Teiles der abgeschiedenen Trübung zu hohe Werte für die Sichtbarkeit erhalten. Es ist darum notwendig, rasch zu arbeiten. Einwandfreiwerte erhält man, wenn man statt mit Wasser, mit einer das eine Ion in best. Konz. enthaltenden Lösung verdünnt, wodurch die Löslichkeit erheblich herabgesetzt werden kann. Daß man nach dieser Methode zu viel kleineren Zahlen kommt, ergibt sich aus fol-

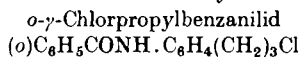
genden Daten. Eine  $\text{BaSO}_4$ -Fällung ließ beim Verdünnen mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung (0,01 molar) erst dann keine Trübung mehr erkennen, als nur noch  $0,8 \times 10^{-14}$  Mole  $\text{BaSO}_4$  im L. enthalten waren. Für Silberchlorid ist die entsprechende Zahl, wenn mit 0,03-norm Lösung von KCl verdünnt wird,  $6,4 \times 10^{-10}$  ohne Äther und  $1,3 \times 10^{-10}$ , bei Zusatz von Äther. <sup>23</sup>

Das Ziel der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes ist, zunächst die Fragen zu beantworten, die bei der Ausführung dieser Arbeit entgegengetreten sind, und weiter, möglichst verschiedene Reaktionstypen, bei denen auch andere Sinne (Geruch, Geschmack) in Funktion treten, in dieser Weise zu untersuchen, um die verschiedenen Sinnesorgane hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit vergleichen zu können.

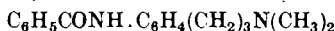
J. v. Braun, Breslau: „Synthese und pharmakologische Wirkungen der Homologen des Hordenins.“ Auf Grund der Vorarbeiten von J. von Braun und seinen Mitarbeitern im Gebiet der fettaromatischen Verbindungen gelang es, folgende vier Phenolbasen vom Hordenintypus aufzubauen, in denen die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe sich in größerer Entfernung vom hydroxyltragenden Benzolkern als im Hordenin (I) befindet:



I wurde aufgebaut, indem das Chlorphosphoraufspaltungsprodukt des Tetrahydrochinolins, das



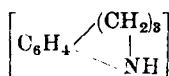
mit Dimethylamin kondensiert wurde; in der Base



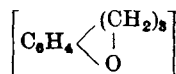
wurde die Benzoylgruppe verseift und  $\text{NH}_2$  durch Diazotieren gegen OH vertauscht.

III, IV und V wurden aufgebaut, indem die Chloride

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  durch vorsichtiges Arbeiten in p-Stellung nitrirt wurden; dann wurde Cl gegen  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  vertauscht,  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NH}_2$  reduziert und  $\text{NH}_2$  durch OH ersetzt. Daß die so entstehenden Verbindungen tatsächlich der p-Reihe angehören, ließ sich für die Reihe III beweisen, wo erstens ein Vergleich mit den isomeren ortho-Verbindungen möglich war, und wo sich zweitens zeigte, daß die aus  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  darstellbare Chlorbase  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  und das gleichfalls darstellbare Chlorphenol  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  bei der Chlorwasserstoffentziehung keine Spur Tetrahydrochinolin



resp. Chroman



liefern.

Von den Homologen des Hordenins ist II flüssig, III, IV und V sind fest und krystallisieren gut. Sie wirken im Gegensatz zum Hordenin nicht Blutdruckerhöhend, sondern, wie Versuche von Prof. Hei n z in Erlangen gezeigt haben, überraschenderweise blutdruckerniedrigend; die Wirkung von II ist relativ schwach, die der drei para-Verbindungen dagegen sehr stark, und zwar wächst sie bemerkenswerterweise mit der Entfernung der basischen Gruppen vom Benzolkern.

R. Stoermer: „Die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Zimtsäuren.“ Bekanntlich ist eine rein chemische Bestimmung der Konfiguration der beiden stereoisomeren Zimtsäuren bisher nicht möglich gewesen. Die Addition von Wasserstoff an Phenylpropionsäure führt bei Anwendung verschiedener Reduktionsmittel zu Zimtsäure wie zu Allozimsäure, und die Entdecker der betreffenden Reaktionen<sup>1)</sup> haben darin Beweise für die maleinoide Natur der Zimtsäure wie der Allozimsäure gesehen. Nachdem Lie b e r m a n n und Tr u c k s ä ß <sup>2)</sup> neuerdings unter Umlagerungen anscheinend ausschließenden Bedingungen bei der gleichen Reaktion wieder Zimtsäure gefunden, kommt E. F i s c h e r <sup>3)</sup>, der dies selbe Ergebnis bei seinen etwas abgeänderten Versuchen bestätigte, zu dem Schluß, daß beide Beweise unsicher seien, eine Auffassung, die auch schon vorher W e r n e r <sup>4)</sup> vertreten hatte.

Während die  $\alpha,\beta$ -halogenierten Cisformen der Zimtsäure sehr leicht isomerisiert werden können und also durch die Ringbildung ihre Konfiguration verraten, bei den Transformen dagegen der Ringschluß ausbleibt, ist eine solche Konfigurationsbestimmung bei den nicht substituierten Zimtsäuren nach den Untersuchungen von Lie b e r m a n n <sup>5)</sup> nicht möglich, da beide Formen in gleicher Weise reagieren und nicht einmal Indon, sondern nur das polymere Truxon liefern. Auf folgendem Wege ist mir in Verbindung mit P. H e y m a n n der Nachweis der den beiden Formen zukommenden Konfigurationen geglückt.

o-Nitrozimtsäure wird mit Hilfe ultravioletter Strahlen in die bisher unbekannte labile Alloform umgelagert, beide Nitrosäuren sodann in die zugehörigen Aminoverbindungen verwandelt, von denen die schon lange bekannte o-Aminozimtsäure<sup>6)</sup> nur auf Umwegen und nicht von selbst, die neue Form dagegen schon beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung ihres Bariumsalzes sofort in Carbostyryl übergeht. Die stabile o-Aminosäure liefert bekanntlich beim Diazotieren und Verkochen o - C u m a r -

<sup>1)</sup> Holleman u. Aronstein, Ber. **22**, 1181 (1889); Paal u. Hartmann, Ber. **42**, 3930 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. **42**, 4674 (1909).

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. **386**, 385 (1912).

<sup>4)</sup> Lehrbuch d. Stereochemie, S. 207 (1904).

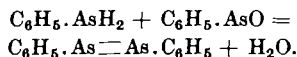
<sup>5)</sup> Ber. **31**, 2095 (1898).

<sup>6)</sup> Baeyer u. Jackson, Ber. **13**, 115 (1880).

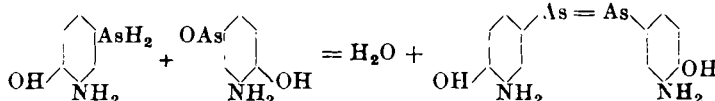


weil die entsprechend konstituierten Arsenverbindungen, nämlich das Arsenphenylglycin (II) und das Salvarsan (III) hervorragende therapeutische Eigenschaften besitzen. Beide Verbindungen wurden durch Reduktion der Phenylglycinarinsäure und der 1-Oxy-2-nitrophenyl-4-arsinsäure hergestellt. Das primäre Phenylglycinarisin ist eine schwach gelblich gefärbte, sich kurz über 100° zersetzende krystallinische Substanz, das 1-Oxy-2-aminophenyl-4-arsen bildet weiße, sich rasch an der Luft gelblich färbende Krystalle, die sich um 135° zersetzen. Beide Substanzen zeigen nach den im Ehrlich'schen Institut ausgeführten Untersuchungen den entsprechenden Arsenverbindungen analoge the-

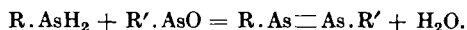
rapeutische Effekte. Jedoch kann die Dosis wegen ihrer größeren Giftigkeit nicht stark genug erhöht werden. Die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen. Vom chemischen Standpunkte sind die primären Arsine insofern noch von Interesse, als sie mit Arsenoxyden vom Typus  $R \cdot AsO$  oder den entsprechenden Arsenchlorüren  $R \cdot AsCl_2$  unter Bildung von Arsenverbindungen  $R \cdot As \cdot As \cdot R$  reagieren:



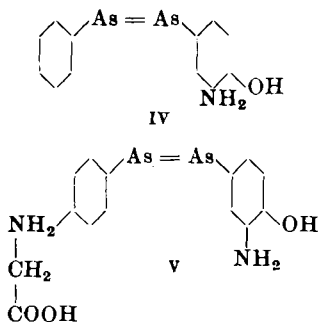
Diese Reaktion auf die entsprechenden Oxy-Amino-derivate angewandt, stellt also eine neue Bildungsweise des Salvarsans dar.



Auch kann man mit ihrer Hilfe zu den bis jetzt unbekannten asymmetrischen Arsenverbindungen gelangen, wenn man Arsenoxyde und Arsine mit verschiedenem organischen Radikal aufeinander einwirken läßt:



Auf diese Weise konnte z. B. das Amino-Arsenobenzol  $C_6H_5 \cdot As = As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , das 1-Oxy-1'-Amino-Arsenobenzol  $OH \cdot C_6H_4 \cdot As = As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , das 3-Amino-4-Oxy-Arsenobenzol (IV) und das Phenylglycin-Arsen-Aminophenol (V)



dargestellt werden.

W. König, Dresden: „Über die Aufspaltung des Pyridinrings.“ Der Vortr. berichtet über Untersuchungen, die er gemeinschaftlich mit Dipl. Ing. R. Bayer ausgeführt hat zum Zweck der Feststellung, welche Substanzen außer dem bisher verwandten 2.4-Dinitrochlorbenzol, dem Bromcyan, einigen Imidchloriden, sowie verschiedenen anorganischen Stoffen wie Chlor und Phosphorpentachlorid, befähigt sind, den Pyridinring bei Gegenwart von Aminen aufzuspalten unter Bildung sogenannter Pyridinfarbstoffe. Es wurde eine ganze Anzahl derartiger Substanzen neu aufgefunden, die zum großen Teil eine ziemlich ausgeprägte konstituelle Verwandtschaft zum Bromcyan besitzen. Zu nennen sind in erster Linie von anorganischen Verbindungen das Phosphorsulfchlorid, von organischen Thiophosgen, Chlorthioameisensäure, phenyl- und trichlormethylester, Bromacetylen, Isocyanphenylchlorid und das Chloracridin. Außerdem sind noch zahlreiche andere Verbindungen aufgefunden worden, die in

geringen Mengen, teilweise sogar nur in Spuren Pyridinfarbstoffe zu bilden vermögen.

H. Ost, Hannover: „Die Acetolyse der Cellulose zu Dextroseacetat.“ Behandelt man Cellulose mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht die noch faserige Girardsche Hydrocellulose, welche sich in Kupferoxydammoniak wesentlich dünnflüssiger löst als Cellulose, aber nach zahlreichen neuen Analysen dieselbe Elementarzusammensetzung besitzt; einer weiteren Hydrolyse durch die genannten Agenzien setzt sie bedeutenden Widerstand entgegen. Ein glatter Abbau des Cellulosemoleküls bis zur Dextrose gelingt nur nach vorausgegangener Veresterung, am einfachsten durch Auflösen in starker Schwefelsäure und Erhitzen der Lösung mit Wasser auf 120°, wobei der saure Cellulose-Schwefelsäure-ester stufenweise, aber die Ester der Cellulose-dextrose hydrolytisch gespalten würden. Analog dieser Sulfolyse verläuft die Acetolyse, der Abbau über die Essigester. Beim Acetylieren von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $H_2SO_4$  vollzieht sich gleichzeitig Hydrolyse, die anfangs sehr viscose Lösung wird dünnflüssig, und später nimmt der Essigsäuregehalt der amorphen Acetate erheblich zu. Eine echte Hydrolyse muß, wie bei der Stärke, in der Weise verlaufen, daß die Sauerstoffatome, welche lactonartig die Dextrosereste verketten, je 1 Mol. Wasser aufnehmen und 2 neue Hydroxyle bilden, so daß aus den 3 mn Hydroxylgruppen der Cellulose mit mn Dextroseresten 3 mn + 2 Hydroxyle werden; daß also ein Dextrin mit 10 Dextroseresten nicht 30, sondern 32 Hydroxyle enthält, und die Endprodukte Cellobiose 4 und die Dextrose 5 Hydroxyle auf eine  $C_6$ -Gruppe. Diese hydrolytische Wasseraufnahme selbst kann durch die Elementaranalyse erst bei kleineren Molekülkomplexen nachgewiesen werden, weit sicherer aber durch die Zunahme des Essigsäuregehaltes der Ester; das Acetat eines Dextrins  $C_{60}H_{102}O_{51}$  (mit 32 Hydroxylgruppen) enthält bereits 64,6% Essigsäure, gegen 62,5% des Cellulose-triacetats, das Cellulose-octaacetat 70,8% und Dextrosepentaacetat 76,9%. Während bisher die Acetolyse der Cellulose mit Sicherheit nur bis zum Cellobiose-octaacetat und nur sehr unvollständig gelungen war, konnte sie jetzt ziemlich glatt bis zum Dextrosepentaacetat

durchgeführt werden, bei bestimmter Arbeitsweise. Zu 5 g Cellulose, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm Eisessig wurden z. B. mit 5,5 g konz.  $H_2SO_4$  2 Tage oder mit 2 g  $H_2SO_4$  einige Monate auf 40–45° erwärmt, so daß beim Eingießen der Lösung in Wasser möglichst wenig Fällungen (von Celluloseacetat und braunen Huminsubstanzen) entstehen. Äther entzieht dann den wässrigen Flüssigkeiten reichliche Mengen von Sirupen, die aus Dextrosepentaacetat bzw. Tetra- und Triacetaten bestehen, und die sich durch wiederholtes Acetylieren mit sehr wenig  $H_2SO_4$  in der Kälte größtenteils in reines  $\alpha$ -Pentaacetat von 112% Schmelze überführen lassen. Ganz die gleichen Sirupe erhält man aus reiner Dextrose bei gleicher Arbeitsweise; während Dextrose mit Essigsäureanhydrid und nur Spuren  $H_2SO_4$  in der Kälte krystallisierendes Pentaacetat in berechneter Ausbeute liefert, und zwar ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentaacetat, geht die Ausbeute mehr und mehr zurück, wenn mit viel Schwefelsäure acetyliert und längere Zeit erhitzt wird; die Pentaacetate werden zum Teil zu Tetra- und Triacetat verseift und schließlich mehr und mehr zu Huminsubstanzen zerstört. Die befriedigende Ausbeute an Dextroseacetaten aus Cellulose, ohne beigemengte Acetate anderer Hexasen, bestätigen die aus der Sulfolyse gezogene Schlußfolgerung, daß die Cellulose nur aus Dextrosegruppen aufgebaut ist.

A. Thiel-Marburg a. L.: „Quantitative Indicatorenstudien.“ Der Vortr. entwickelt zunächst die Grundlagen der neuen Indicatorentheorie (im Anschluß an seine Monographie: „Der Stand der Indicatorenfrage“, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 16, Heft 8–10), welche eine Kombination der Ostwaldschen Theorie des Indicatorenumschlages mit der chemischen Auffassung der Farbänderungen darstellt. Auch nach der neuen Anschauung bleiben die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Indicatorenfärbung und Konzentration des Wasserstoffions in der betreffenden Lösung in Geltung. Zu streichen sind jedoch alle Konsequenzen, die aus den früher angenommenen Beziehungen zwischen bloßer Ionisation und Farbänderung bei ungeänderter Konstitution gezogen worden sind. Auch die für die Charakterisierung eines Indicators früher als maßgebend angesehene Stärke (als Säure oder als Base) braucht nicht genau mit der Gesetzmäßigkeit der Farbänderungen bedingenden („chromotropischen“) Gleichgewichtskonstante zusammenzufallen, obwohl das vielfach praktisch der Fall zu sein scheint. Für die praktische Verwendung von Indicatoren, insbesondere auf Grund quantitativer Rechnungen, ist von größter Wichtigkeit die für die gebräuchlichen Indicatoren bereits durchgeführte Messung der Empfindlichkeit. Sie wird charakterisiert durch diejenige Konzentration des Wasserstoffions, bei der gerade eine bestimmte Farbänderung bemerkbar wird. Man erhält also für jede Farbänderung irgendeines Indicators ein bestimmtes „Umschlagsniveau“ und kann, wenn man die Wasserstoffionkonzentration irgendeiner Lösung (z. B. durch Rechnung) ermittelt, sofort sagen, ob sie oberhalb oder unterhalb eines bestimmten Niveaus liegt, welche Farbe also der betreffende Indicator zeigen muß. Besonders anschaulich werden die genannten Ver-

hältnisse, wenn man für charakteristische Fälle den Zusammenhang zwischen Konzentration des Wasserstoffions und Fortschritt der Titration graphisch darstellt und in das so erhaltene Kurvenbild die Umschlagsniveaus bestimmter Indicatoren einträgt. Der Vortr. erläutert an der Hand solcher Darstellungen, wie man die Eignung eines bestimmten Indicators für einen gegebenen Fall, den Charakter des Umschlages, die Genauigkeit der Titration und die Differenzen der Einstellung mit verschiedenen Indicatoren aus derartigen Diagrammen ablesen kann.

Des weiteren wird auf Grund entsprechender Überlegungen die Frage der Titrierbarkeit der Kohlensäure erörtert. Praktische Versuche haben gezeigt, daß auch hier in Übereinstimmung mit der Berechnung unter geeigneten Versuchsbedingungen einwandfreie Ergebnisse erhalten werden. Bei dieser Gelegenheit wurden interessante Beobachtungen über die „Alterung“ von Erdalkalicarbonaten, sowie über eine neue Zeitreaktion, die langsame Absättigung der Kohlensäure, gemacht.

Endlich werden einige Probleme der Maßanalyse besprochen, die mit Hilfe quantitativer Indicatorenauswahl gelöst werden können. Der Vortr. berichtet über das Prinzip der Methode zur Ermittlung von Indicatoren, die sich für bestimmte titrimetrische Trennungen eignen. Die Methode ist mit Erfolg zur acidimetrischen Bestimmung von Ameisensäure neben beliebigen Mengen von Phenol angewandt worden. Auch die Frage nach dem Genauigkeitsgrade einer speziellen titrimetrischen Trennung mit einem gegebenen Indicator, sowie nach den Bedingungen, denen die zu trennenden Stoffe genügen müssen, wenn eine bestimmte Genauigkeit verlangt wird, läßt sich beantworten.

Zur weiteren Ausdehnung derartiger quantitativer Studien ist eine noch feinere Differenzierung der Umschlagsgrenzen unter ausgiebiger Verwendung von Normalfärbungen zu erstreben. Ferner müssen die Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur, Indicatorkonzentration und Schichtdicke der zu beurteilenden farbigen Lösungen noch mehr präzisiert werden. Dann ist aber auch eine Ausdehnung der maßanalytischen Methoden auf solche Fälle vor auszusehen, die bisher unzugänglich schienen.

Wo. Ostwald, Leipzig: „Über die neuere Entwicklung der Kolloidchemie.“

Mittwoch, den 18. September, vorm. 9 Uhr.

Vors.: Prof. Dr. Braun, Breslau.

Zahl der Teilnehmer: 32.

W. Strecker, Greifswald: „Die Konstitution der schwefligen Säure.“ Anschließend an frühere Untersuchungen wurden aus dem symmetrischen Diäthylsulfid Sulfoxide gewonnen und optisch untersucht. Die für die SO-Gruppe erhaltenen Werte für Dispersions- und Refraktionsäquivalente wurden verglichen mit den Werten für die Gruppe  $SO_2$ , die durch optische Untersuchung der Sulfone resultierten. Es ergab sich dabei, daß eine Änderung der Werte der Reaktionsäquivalente durch Eintritt des Sauerstoffatoms nicht erfolgt, bei den Dispersionsäquivalenten tritt eine Erniedrigung auf durch einen Vergleich zwischen Diäthylsulfat und

asymmetrischem Äthylsulfid, ferner Diäthylsulfat und Sulfon, schließlich zwischen as. Diäthylsulfid und Sulfon werden Werte für die Refraktion und Dispersionsäquivalente für ein Sauerstoffatom in der Oxäthylgruppe erhalten, die miteinander übereinstimmen. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sprechen gegen eine Erhöhung der Wertigkeit des Schwefels beim Übergang vom Sulfoxid zum Sulfon, was mit dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen nicht übereinstimmt. Es bleibt die Frage offen, ob der schwefeligen Säure eine ätherartige Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen und dem Schwefel vorliegt, da nicht ausgeschlossen ist, daß zwischen Bindungsverhältnissen und optischen Konstanten beim Schwefel nicht die analogen Beziehungen bestehen wie beim Kohlenstoff.

Erwin Ott, Zürich: „Über symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride.“ Die Frage nach der Konstitution des Succinyl- und Phthalylchlorids ist trotz zahlreicher bis in die neueste Literatur sich erstreckender Untersuchungen noch nicht völlig aufgeklärt, wenn auch besonders durch die neueren Arbeiten über das Phthalylchlorid die Annahme der asymmetrischen Formel immer unwahrscheinlicher geworden ist.

Sämtliche Beweise von V. Auger für die Lactonformel sind schon 1897 von Vorländer als unzureichend erklärt worden, und es erschien daher wünschenswert, zunächst an möglichst günstigen Fällen die Möglichkeit des Vorkommens asymmetrischer Dicarbonsäurechloride zu prüfen. Als solche wurden die Chloride von Maleinsäuren gewählt, da mit der Einführung einer Äthylenbindung aus stereochemischen Gründen gegenüber dem Succinylchlorid eine Steigerung der Beständigkeit des  $\gamma$ -Lactonringes zu erwarten war. Als zweckmäßigste Darstellungsmethode für die Maleinsäurechloride erwies sich die Umlagerung der entsprechenden Fumarsäurechloride durch Aluminiumchlorid. Diese Methode, die allgemein zur Umlagerung symmetrischer  $\gamma$ -Dicarbonsäurechloride in asymmetrische verwendet werden konnte, beweist aufs neue die Unbrauchbarkeit der Aluminiumchloridsynthesen für Konstitutionsvermittlungen, worauf schon Vorländer bei der Kritik der Beweise Augers, deren wichtigster Friedel und Craftschen Reaktion des Succinylchlorids mit Benzol beruht, hingewiesen hat. Die Annahme der asymmetrischen Konstitution der Maleinsäurechloride wurde durch folgende Gründe gestützt:

1. Während fumaroide Chloride gegenüber primären Basen und Alkoholen auch in starker Verdünnung noch mit sehr großer, nicht mehr meßbarer Geschwindigkeit reagieren, zeigen die maleinoiden Chloride dabei starke Verzögerungen. Der Grund dafür ist in dem Fehlen der Halogenacylgruppen, die bei normal gebauten Säurechloriden infolge der Additionsfähigkeit des Carbonyls den schnellen Austausch der Chloride ermöglichen, zu suchen.

2. Die Molekularvolumina waren um den von der Theorie verlangten Betrag größer als die der entsprechenden Maleinsäurechloride, während die Annahme von nur durch cis-trans-Isomerie unterschiedenen Formeln gleiche Molekularvolumina verlangt.

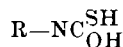
Diese Ergebnisse wurden auf den Fall des Succinyl- und Phthalylchlorids angewandt. Beim Phthalylchlorid bestätigten sie die ausschließlich symmetrische Formel und ergänzen daher die von Brühl auf die Molekularrefraktion und die von Schreiber auf das Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht gegründeten Beweise. Beim Succinylchlorid konnte nur auf Grund des Molekularvolumens auf ein teilweises Vorkommen der Lactonformel geschlossen werden, die große Reaktionsfähigkeit des Chlorids beweist dagegen die geringe Beständigkeit der asymmetrischen Form, die auch aus dem Vergleich der Festigkeit des  $\gamma$ -Lactonringes bei verschiedenen substituierten Maleinsäurechloriden hervorgeht; die Stabilität nahm von den dihalogenierten Maleinsäurechloriden bis zum Maleinsäurechlorid stets ab.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Succinylchlorid wurde dementsprechend kein neues Chlorid erhalten, das Phthalylchlorid dagegen lieferte dabei ein zweites o-Phthalylchlorid, für welches auf Grund der charakteristischen Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit die asymmetrische Formel anzunehmen ist.

Bezüglich weiterer, bei dem besonders eingehend untersuchten Chloridmaleinsäurechlorid vorhandener physikalischer und chemischer Eigenschaften, die eine weitere Stütze für die bei Maleinsäurechloriden angenommene Lactonformel bilden, sei auf die demnächst in Liebigs Ann. 390 erscheinende Originalarbeit hingewiesen.

Wilhelm Schneider, Jena: „Über das Cheirolinglykosid.“ Vor zwei Jahren hatte Vortr. gezeigt, daß das Cheirolin, die von Ph. Wagner im Goldlack aufgefundene neue schwefelhaltige Verbindung, ein Senföl von der Zusammensetzung des  $\gamma$ -Thiocarbimidopropylmethylsulfons  $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCS}$  ist. Damals hatte er schon vermutet, daß das Cheirolin analog den anderen Senfölen in der Pflanze an Zucker gebunden als Glykosid enthalten ist. Es ist dem Vortr. nun gelungen, aus dem Goldlacksamen das vermutete Glykosid in unreinigtem Zustande darzustellen. Es ist ein hygroskopisches, wasserlösliches Pulver, das sich bis jetzt nicht reinigen ließ. Die Verbindung enthält N, S und K, und zwar steht der Gehalt an S zu dem an K etwa im Verhältnis S zu K. Aus den analytischen Ergebnissen geht hervor, daß das Cheirolin in der Tat in der Pflanze glykosidisch gebunden ist, und daß in dem beschriebenen aus dem Goldlacksamen darstellbaren Stoff ein dem Sinigrin zu vergleichendes Glykosid des Cheirolins enthalten ist.

Wilhelm Schneider, Jena: „Über Allyliminothiolkohlen säureester.“ Nach den Untersuchungen Gattermans über die Glykoside der Senföle leiten sich diese Verbindungen der hypothetischen allylsubstituierten Iminothiolkohlen säuren von der Formel



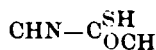
ab. So nimmt Gatterman z. B. für das Sinigrin das Glykosid des schwarzen Senfes, die Konstitution



an. Das Sinigrin erscheint demnach als eine Allyliminothiolkohlen säure, deren Sulphydroxylwasser-



stoff durch den Glucoserest ersetzt und deren Hydroxyl mit Kaliumbisulfat esterartig verbunden ist. Es schien wünschenswert, zunächst einfachere Abkömmlinge der hypothetischen Iminothiolkohlen-säure auf ihr Verhalten gegen ihre Silbernitrate zu prüfen und weiterhin auf die Synthese von Senfölglykosiden von der Konstitution des Sinigrins hinarbeiten. In der aromatischen Reihe sind Ester von Iminothiolkohlen-säure schon von Lieberman dargestellt worden. Er zeigte, daß Phenylsulfuretan eine ausgesprochene Säure ist, die im Sinne der Formel



zu reagieren vermag. Das Silbersalz dieser Säure läßt sich mit Jodalkylen zu Sulfuretanestern umsetzen. Das Verhalten von am Stickstoff aliphatischen Sulfuretanen ist in gleicher Hinsicht noch nicht untersucht worden, war aber von besonderem Interesse wegen des Vorkommens der Senföle in den Pflanzen. Der Vortr. fand zunächst am Allylsulfuretan, daß diese Verbindung gegenüber Alkalien keinen merklich sauren Charakter zeigt. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert sie jedoch ein Silbersalz von analoger Konstitution wie das Phenylsulfuretansilber. Dieses ließ sich gegen den Äthylrest austauschen, und so wurde der bekannte Allyl-iminothiolkohlen-säure-ester gewonnen. Dieser zeigt gegen Silbernitrat ein analoges Verhalten wie das Sinigrin. Es wird unter Regenerierung des Allylsulfuretansilbers zersetzt, indem ganz wie beim Sinigrin die Kohlenstoffkette vom Schwefel abgelöst und durch Silber ersetzt wird. Diese Tatsache darf als weitere Stütze für die Gattermansche Sinigrin-formel angesehen werden.

J. v. Braun, Breslau: „Formaldehyd und tertiäre aromatische Basen“.

#### 6. Abteilung:

##### Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Gemeinsam mit Abteilung 7:

##### Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Sitzungsraum: Hörsaal 2 der Universität.

Montag, den 16. September, nachm. 3 Uhr.

Vors. J. König, Münster i. W.

Zahl der Teilnehmer: 52.

Prof. Dr. Adolf Jolles, Wien: „Zur quantitativen Bestimmung der Saccharose in diversen Nahrungs- und Genußmitteln.“ Die Bestimmung der Saccharose neben anderen Zuckerarten nach dem vom Vortr. herrührenden Alkaliverfahren hat den Nachteil, daß der Gehalt an reduzierenden Zuckerarten in  $\frac{1}{10}$ -n. alkalischer Lauge ca. 2% nicht übersteigen darf, weil sonst gefärbte Lösungen resultieren, die nach den üblichen Entfärbungsmethoden nur schwer polarisierbare Filtrate ergeben. Dieser Umstand erschwert die praktische Anwendbarkeit der Methode, weil einerseits für jeden speziellen Fall dieselbe erprobt werden muß, damit die ev. vorhandenen laugenbindenden Substanzen eruiert und bei der Herstellung der  $\frac{1}{10}$ -n. alkalischen Lösung berücksichtigt werden, andererseits weil

durch die Beschränkung des Gehaltes an reduzierenden Zuckerarten oftmals Verdünnungen notwendig werden, die eine genaue polarimetrische Bestimmung kleinerer Saccharosemengen nicht mehr gestatten.

Weitere Versuche haben nun das interessante Ergebnis geliefert, daß auch wesentlich konzentriertere, z. B. 10%ige Lösungen von reduzierenden Zuckerarten in  $\frac{1}{5}$ -n. alkalischer Lösung nach 24-stündigem Stehen bei 37° optisch inaktiv werden. Allerdings erhält man hierbei sehr dunkel gefärbte Lösungen.

Nun haben Prof. Neuberg und Dr. Migaku Ichida ein Verfahren zur Analyse des Zuckers veröffentlicht (Z. Ver. D. Zucker-Ind 61, Heft 671), welches speziell für die Untersuchung von Melassen empfohlen wird, wobei ausdrücklich hervorgehoben wird, daß man wasserhelle Filtrate bekommt und kein Zucker gefällt wird. Diese Tatsache hat Jolles veranlaßt, das Verfahren für seine Methode heranzuziehen.

Der Vorgang ist folgender: Man neutralisiert ein gemessenes Volumen der nach Behandlung mit  $\frac{1}{5}$ -n. Lauge bei 37° resultierenden Zuckerlösungen mit verd. Essigsäure, versetzt mit der 50%igen Mercuriacetatlösung, solange ein Niederschlag entsteht, und liest das Gesamtvolumen genau ab. — Nunmehr wird filtriert, ein aliquoter Teil des Filtrates mit 25%iger Phosphorwolframsäurelösung so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht, das Volumen dann abermals abgelesen, filtriert und polarisiert. Die Polarisation unter Berücksichtigung der Verdünnungen durch Mercuriacetat und Phosphorwolframsäure ergibt unmittelbar den Gehalt an Saccharose. —

Nach diesem Verfahren wurden Gemische von reduzierenden Zuckerarten und Saccharose analysiert. In allen Fällen wurden polarisierbare Lösungen erhalten und der vorhandene Gehalt an Saccharose genau wiedergefunden. Für die praktische Anwendbarkeit der Methode kommen in erster Linie Süßweine, Fruchtsäfte, Marmeladen, Sirup, Trockenmilch in Betracht, wobei selbstverständlich bei Durchführung der Fällungen zweckentsprechende Verdünnungsverhältnisse durch Wasserzusatz hergestellt werden.

Analysenbelege und Detailvorschriften werden demnächst publiziert.

Dr. S. Rothensfußer, München: „Nachweis von Saccharose auf verschiedenen Gebieten der analytischen Praxis.“ Der Vortr. berichtet in Fortsetzung seiner Arbeiten über den Nachweis von Saccharose in kleinsten Mengen neben anderen organischen Stoffen, insbesondere neben anderen Zuckerarten, daß mit Ausnahme der Saccharose und Raffinose alle anderen Zuckerarten, auch die Bienen, Maltose und Milchzucker in basischer Lösung bei gleichzeitiger Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd völlig abgebaut werden, d. h. also, daß keine Spur von einer gegen das Rothensfußersche Reagens reaktionsfähigen Gruppe mehr übrig bleibt, welches noch Mengen, beispielsweise von Lävulose, anzeigt, die einem Gehalt von 0,0001 % entsprechen. Es ist jedoch wesentlich für die praktisch-analytische Technik, daß da, wo eine Anzahl gleichsinnig reaktionsfähiger Körper vorhanden ist, mit einem

entsprechenden Überschuß beispielsweise von Bariumhydroxyd, Strontiumhydroxyd, Calciumhydroxyd gearbeitet wird, unter Vermeidung eines zu großen Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd. Die Erdalkalihydroxyde werden vom Vortr. den Alkalihydroxyden, welche an sich ebenso wirken, vorgezogen, weil so, insbesondere im Gebrauch von Bariumhydroxyd, nie Wasserstoffsuperoxyd als solches in Lösung ist, da sich bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Bariumhydroxydlösungen sofort ein Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat bildet, welches den Sauerstoff verhältnismäßig langsam an die zu oxydierenden Stoffe abgibt, so daß dadurch eine erhebliche Schonung der Saccharose während der Versuchsdauer bedingt wird. Bei Gebrauch von Alkalihydroxyd ist das Superoxyd in Lösung. Dieses muß dann nach Beendigung des Versuches entfernt werden durch einen Dissoziationskatalysator. Als solcher hat sich die Infusorienerde sehr gut bewährt. Das Wasserstoffsuperoxyd muß vor Ausführung der Endreaktion mit dem Diphenylaminreagens unbedingt völlig entfernt sein, weil anderenfalls bei Einwirkung der Salzsäure auch die Saccharose abgebaut würde, wodurch sich kleine Mengen von Saccharose der Beobachtung entziehen könnten. Es wird so zum ersten Male nachgewiesen, daß die Zuckerarten auf diese Weise wirklich quantitativ zerstört werden, während man bisher annahm, daß bei Einwirkung von Alkalien die Zucker nur sehr stark angegriffen würden, so daß noch kleine Mengen von diesen vorhanden wären. Dies ist aber nicht der Fall. Man hat sich bisher begnügt mit der Feststellung des Verhaltens der Reaktionsprodukte gegen Metallsalze, Hydrazine usw., die aber nur erheblich größere Mengen an Zuckern erkennen lassen als das R o t h e n f u ß e r s c h e Reagens, welches noch minimale Mengen von diesen anzeigt. Im weiteren Verlaufe werden eingehende Studien über die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine große Anzahl organischer Körper bekanntgegeben, die als natürliche Bestandteile oder auf dem Wege der Verfälschung als Begleiter der Zuckerarten praktisch in Frage kommen könnten. Diese finden namentlich Erwähnung. Es hat sich bei den umfassenden Untersuchungen gezeigt, daß diese Stoffe entweder mit den Zuckern abgebaut werden, oder vor der basischen Behandlung leicht entfernt werden können, so daß eine Störungsmöglichkeit für den Nachweis der Saccharose auch in kleinsten Mengen nicht gegeben ist. Es finden bei der Behandlung dieser wichtigen Frage auch die Faßlagerung, Schönung, Verdorbenheit der Weine, Hefe in verschiedenem Ernährungszustand usw. Berücksichtigung. Von besonderer Bedeutung ist der Nachweis von Saccharose in Most und Wein, Bier, Milch und Milchprodukten, Malz, Verfälschung anderer Zuckerarten mit Saccharose, Honig, Kindermehlen usw. Für diese Untersuchungsgegenstände werden Verfahren im einzelnen angegeben. Eine optische-quantitative Bestimmungsmöglichkeit findet beiläufige Erwähnung, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen. Diese spielten für den Vortr. nach dessen Ausführungen hier nur eine untergeordnete Rolle, nachdem es ihm hauptsächlich darum zu tun ist, rasch und sicher Saccharose da festzustellen, wo sie naturgemäß nicht vorhanden sein darf. Im Aufnahmefalle ist also dann der Nachweis einer ge-

setzlich verbotenen Handlung bzw. einer Verfälschung gegeben. Eine quantitative Bestimmung ist in diesem Falle dann an sich unnötig, in weitaus den meisten Fällen auch unmöglich, nachdem es sich, wie z. B. bei Most und Wein, nur um so geringe Mengen handelt, daß deren quantitative Bestimmung weder auf gravimetrischem, noch auf optischem Wege möglich ist.

Dr. M. P o p p, Oldenburg: „Die lösliche Kieselsäure in Thomasmehlen und ihr Einfluß auf die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure.“ Bei der Analyse der Thomasmehle hatte es sich gezeigt, daß beim Bestimmen der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nach der direkten, von B ö t t c h e r und W a g n e r angegebenen Methode häufig zuviel Phosphorsäure gefunden wird. Dieser Höherbefund erklärt sich dadurch, daß bei dieser Methode größere oder geringere Mengen von Kieselsäure, die in dem citronensauren Auszuge gelöst ist, mit ausfallen, wodurch das Ergebnis zu hoch erscheint. Man war bisher der Ansicht, daß diese Thomasmehle einen besonders hohen Gehalt an löslicher Kieselsäure besitzen müßten, die aber große Neigung zum Ausfallen habe, weil sie in der citronensauren Lösung kolloidal gelöst sei. Vergleichende Untersuchungen des Vortragenden haben nun aber gezeigt, daß die lösliche Kieselsäure in Thomasmehlen nur dann schädlich ist, wenn die Mehle arm sind an löslichem Eisen. Ist dies der Fall, so findet auch bei Mehlen mit verhältnismäßig niedrigem Gehalt an löslicher Kieselsäure eine Ausscheidung derselben statt, wodurch bis zu 2% und mehr falsche Resultate gefunden werden können. Auf Grund von optischen Versuchen wurde nachgewiesen, daß die Kieselsäure in dem citronensauren Auszug überhaupt nicht in kolloidaler Form vorhanden ist. Es war auch nicht möglich, weder durch Dialyse, noch durch Ultrafiltration kolloidale Kieselsäure in den sauren Auszügen nachzuweisen. In den mit Ammoniumnitrat versetzten Auszügen dagegen, die also stark alkalisch waren, befand sich die Kieselsäure in kolloidem Zustande. Erst dann hat sie große Neigung zum Ausfallen. Wenn man aber dem alkalisch gemachten Auszuge etwas Eisenchlorid zusetzt, scheidet sich die Kieselsäure nicht mehr aus. Außer dem Eisen besitzt kein anderes Metall die Fähigkeit, die Kieselsäure in Lösung zu halten und das Eisen auch dann nur, wenn es als Ion angewendet wird. Benutzt man z. B. statt Eisenchlorid Ferri- oder Ferrocyankalium, so findet stets eine Ausscheidung von Kieselsäure statt. Bei diesen Vorgängen spielt anscheinend auch die Phosphorsäure eine wichtige Rolle. Denn bei Versuchen mit Vergleichslösungen, welche die gleiche Menge Kieselsäure, Citronensäure und Kalk enthielten, wie ein Thomasmehlauszug, fand unter gewissen Bedingungen nur da eine Ausscheidung von Kieselsäure statt, wo keine Phosphorsäure anwesend war. Es würde diese Erscheinung im Einklang stehen mit den Beobachtungen von K a s e r e r, wonach die Doppelverbindungen zwischen Kieselsäure und Phosphorsäure, die sog. Silicophosphate sich durch eine größere Löslichkeit auszeichnen, als die Phosphate und Silicate allein.

Auf die Eigenschaft des Eisens, die Kieselsäure in Lösung zu halten, gründet sich eine sehr zuverlässige Methode zur Bestimmung der citronensäure-

löslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. Danach wird der citronensaure Auszug mit der halben Menge einer Ammoniumcitratlösung versetzt, welche im Liter 6 g Eisenchlorid enthält. Durch Zusatz von 10 ccm einer 0,3%igen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird das Ausfallen von Schwefeleisen verhindert. Danach wird mit gewöhnlicher Magnesiamixtur ausgerührt. Vergleichende Versuche an mehr als 200 Thomasmehlen stellen eine völlige Übereinstimmung dieser Methode mit der Methode der Kieselsäureabscheidung durch Salzsäure fest.

Auch für die Untersuchung von Wolterphosphaten ist die Methode sehr geeignet. Allerdings scheidet sich hier trotz des Eisengehaltes der Ammoniumcitratlösung Kieselsäure aus, weil die Wolterphosphate wesentlich reicher an löslicher Kieselsäure sind als die Thomasmehle, doch kann man von dieser Kieselsäure sehr leicht abfiltrieren, so daß man im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt. Man verfährt dann folgendermaßen:

100 ccm der citronensauren oder salzsauren Lösung des Wolterphosphates (je nachdem man lösliche oder Gesamtposphorsäure bestimmt), werden in einem 150 ccm fassenden Kolben mit 2 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, worauf man den Kolben bis zur Marke mit Eisen-citratlösung auffüllt. Nach dem Durchschütteln filtriert man durch ein Faltenfilter und rührt von dem Filtrat 75 ccm mit 25 ccm Magnesiamixtur aus.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Fresenius, Wiesbaden: „Untersuchung des Kupfervitriols.“ Der Kupfervitriol hat für die Landwirtschaft, insbesondere für den Weinbau, eine große Bedeutung gewonnen, seit er im Verein mit Kalkmilch als Kupfervitriol-Kalkmilch oder sogenannter „Borde-laiser Brühe“ in ausgedehntem Maße zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, insbesondere zur Bekämpfung der sogenannten Blattfallkrankheit des Rebstockes (*Peronospora*) angewandt wird. Große Summen werden alljährlich vom deutschen Weinbau für Kupfervitriol ausgegeben.

Von beachtenswerter Seite ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß der im Handel befindliche Kupfervitriol häufig minderwertig bzw. verfälscht ist, mitunter in ziemlich raffinierter Weise. Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Wasser. Es kommt Kupfervitriol im Handel vor, der neben dem der Formel  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$  entsprechenden Wasser noch erhebliche Mengen von Feuchtigkeit enthält. Wird derartiger Kupfervitriol in der Weise analysiert, daß lediglich der Gesamtgehalt an Kupfer ermittelt und aus dem Kupfergehalt Kupfervitriol ( $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$ ) berechnet wird, dann wird nicht selten trotzdem ein Resultat erzielt, welches dem garantierten Gehalt von 98–99% Kupfervitriol in der Ware entspricht.

Es hat sich herausgestellt, daß in solchen Fällen neben dem Kupfervitriol ( $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$ ) auch noch basische Kupfersulfate vorhanden sind. Analysiert man nun solche Ware, indem man die Substanz mit Wasser und einer verdünnten Säure löst, den Gesamtgehalt an Kupfer feststellt und diesen auf Kupfervitriol umrechnet, dann kann sehr wohl ein Resultat erhalten werden, welches dem garantierten Gehalt entspricht, ohne daß derselbe in Wirklichkeit vorhanden ist.

Will man sich deshalb gegen Täuschungen

sichern, dann empfiehlt es sich, neben dem Gesamtgehalt an Kupfer auch den Gehalt an Schwefelsäure zu bestimmen und aus letzterem ebenfalls den Gehalt an Kupfervitriol zu berechnen. Ergibt sich aus der für Schwefelsäure gefundenen Zahl ein geringerer Wert für Kupfervitriol als aus der gefundenen Zahl für das gesamte Kupfer, dann ist der Beweis erbracht, daß dem Kupfervitriol basische Kupfersulfate beigemengt sind.

Für die Bereitung der Kupfervitriol-Kalkbrühe sind aber diese basischen Kupfersulfate so gut wie wertlos, da sie sich im Wasser nicht lösen.

Ich hielt diese Angelegenheit für wichtig genug, um die Aufmerksamkeit der beteiligten Kreise auf die beobachteten Mißstände hinzulenken, und möchte empfehlen, in Zukunft bei Kupfervitrioluntersuchungen nicht nur den Gehalt an Gesamtkupfer, sondern auch den Gehalt an Schwefelsäure analytisch festzustellen.

A. Bömer, Münster i. W.: „Neue Gesichtspunkte für die Untersuchung der Fette.“

J. König, Münster i. W.: „Neue Verfahren für die Untersuchung und Beurteilung des Bodens.“ J. König demonstrierte, unterstützt von Dr. J. Hasenbäumer, verschiedene von ihm in Gemeinschaft mit letzterem und mehreren Mitarbeitern in den letzten Jahren ausgearbeitete, neue Verfahren zur Untersuchung und Beurteilung des Bodens, nämlich: 1. Bestimmung der katalytischen Kraft des Bodens, d. h. seiner Eigenschaft, aus Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff zu entbinden. Die entbundene Menge Sauerstoff ist in erster Linie abhängig von dem Gehalt des Bodens an Enzymen bzw. Humus, dann aber auch von dem Gehalt an kolloidal vorhandenen Oxyden bzw. Sesquioxiden und Superoxyden. Enzymgifte, selbst Blausäure, Dämpfen und Erhitzen des Bodens vernichten die katalytische Kraft nicht ganz, sondern nur vorübergehend; erst der mit Salzsäure gekochte und ausgewaschene Boden zeigt keine Sauerstoffentbindung mehr. 2. Bestimmung der durch Oxydation des Humus löslich werdenden organischen Nährstoffe. Bei der Behandlung des Bodens mit chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd wird eine bestimmte Menge Humus, die bei den einzelnen Bodenarten verschieden ist, zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, gleichzeitig wird aber eine gewisse Menge unorganischer Nährstoffe (Phosphorsäure, Kalk, Kali usw.) löslich gemacht, die bei den einzelnen Bodenarten verschieden stets aber größer ist, als durch reines oder kohlensäurehaltiges Wasser gelöst zu werden pflegt. Daraus muß geschlossen werden, daß im Boden organisch gebundene oder komplexe Verbindungen (Humat-Silicatkomplexe), besonders organisch gebundene Phosphorsäure bzw. organische Phosphorverbindungen vorhanden sind, die durch Oxydation zerstört und dadurch gelöst werden. Auch lassen sich durch alleinige Behandlung erschöpfter Böden mit Wasserstoffsuperoxyd letztere wieder ertragsfähig machen, wenn noch eine hinreichende Menge komplexer humussaurer Salze bzw. Humuskolloide vorhanden ist. 3. Bestimmung der durch Dämpfen mit Wasser unter Druck löslichen Nährstoffe. Durch fünfstündiges Dämpfen des Bodens bei 5 Atm. Druck mit Wasser werden

die komplexen Humusverbindungen ebenfalls zerlegt und ähnliche Mengen unorganischer Nährstoffe gelöst, wie durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Bemerkenswert ist hierbei, daß die auf diese Weise gelösten Mengen Kali in Beziehung zu den von den Pflanzen aufgenommenen Mengen Kali stehen; letztere waren z. B. in drei Ernten von drei verschiedenen Jahren gleich den Mengen, welche sich für 20 cm Bodentiefe nach dem Dämpfverfahren als löslich berechneten. 4. Einfluß eines starken elektrischen Gleichstromes auf den Boden. Bringt man eine mit Wasser durchfeuchtete Bodenprobe zwischen zwei Platinelektroden und leitet einen Gleichstrom hindurch, so übernimmt die zwischen den Polen befindliche Bodenschicht — ihrem Kolloidgehalt entsprechend — die Rolle und Funktion einer Scheidewand von mehr oder weniger hemipermeablem Charakter, durch deren unendlich viele und feine Poren die Ionen ihren Weg nehmen. Es müssen also hier dieselben Erscheinungen auftreten, wie bei der Tonzelle, nämlich: Einfache Elektrolyse der gelösten Bestandteile, Fortführung des Wassers zur Kathode und Fortführung der Suspensionen und Kolloide zur Anode. Läßt man den elektrischen Gleichstrom (von etwa 3 Amp.) nur einmal einwirken, bis das Bad die Temperatur von 50° erreicht hat, so werden Mengen von Nährstoffen gelöst, welche denen durch die Verfahren Nr. 2 und 3 erhaltenen sich nähern. 5. Bestimmung des osmotischen Druckes und 6. der elektrolitischen Leitfähigkeit des Bodens. Beide Verfahren gewähren gleichmäßig einen Ausdruck für den Löslichkeitsgrad der Bodenbestandteile, erfordern aber besondere Vorrichtungen<sup>1)</sup>. Am einfachsten und schnellsten läßt sich die elektrolitische Leitfähigkeit des Bodens bestimmen, und diese ist so empfindlich, daß sie uns Aufschluß über Vorgänge und Umsetzungen im Boden gibt, wo sonstige Verfahren vollständig versagen. 7. Bestimmung des Kolloidgehaltes des Bodens. Der Kolloidgehalt läßt sich bis jetzt nur indirekt aus seiner Absorptionsfähigkeit für gewisse Farbstoffe und Mineralsalze ermitteln. Als Farbstoff hat sich am besten Methylviolett in wässriger, 0,1—0,3%iger Lösung erwiesen, indem die Menge des absorbierten Farbstoffes auf colorimetrischem Wege durch Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt festgestellt wird. Für die Absorption von Salzen wird zweckmäßig eine 1/50-n. Lösung von Dikaliumphosphat (200 cem auf 100 g Boden) gewählt, dessen Bestandteile annähernd in dem im Salze vorhandenen Verhältnisse absorbiert werden. 8. Anwendung der Dialyse bei der Untersuchung des Bodens. Das Verfahren hat sich, in der üblichen Weise ausgeführt, als zu umständlich und zu ungenau herausgestellt, als daß es einen Anhalt für den Löslichkeitsgrad der Bodennährstoffe abgeben können. Nur verdient hervorgehoben zu werden, daß durch Erhitzen des Bodens im Vakuum bei 95—98°, wodurch die kolloidale Natur der Bodenbestandteile

zum Teil aufgehoben wird, die dialysierbaren Mineralstoffe des Bodens etwas zunehmen und solcherweise behandelter Boden auch höhere Erträge liefert, als natürlicher Boden. Dagegen kann 9. die Bestimmung der Oxydationskraft des Bodens ein geeignetes Hilfsmittel für die Beurteilung der Bodeneigenschaften abgeben. Zur Bestimmung der Oxydationskraft, d. h. der Menge der durch Oxydation gebildeten Kohlensäure bedient man sich zweckmäßig einer Vorrichtung, welche in ihrer Anordnung den Respirationsapparaten angepaßt ist. Man kann den Boden im natürlichen Zustande und nach Zusatz von je 1 g Glykose und 1 g Harnstoff auf je 1 kg Boden verwenden und ihn nach Anfeuchtung bis zu 50% der wasserhaltenden Kraft in Glaszylinder füllen, in die bei der Durchlüftung die von Kohlensäure befreite Luft unten eintritt, und aus denen sie oben behufs Absorption der gebildeten Bodenkohlensäure abgeführt wird. Die Böden zeigen große Unterschiede im Oxydationsvermögen, hoher Kalk- und Kolloidgehalt, sowie gute Durchlüftbarkeit erhöhen naturgemäß die Menge der gebildeten Kohlensäure. Nach der wiederholten Durchlüftung zeigen die natürlichen und die mit Harnstoff versetzten Böden infolge der gebildeten größeren Menge löslicher Salze eine erhöhte elektrolitische Leitfähigkeit. Auffälligerweise aber war diese bei den mit Glykose versetzten Böden geringer. Das kann, weil auch bei diesen Böden eine erhöhte Kohlensäurebildung stattgefunden hatte, nur darin seinen Grund haben, daß die noch nicht zersetzte Glykose als Nichtelektrolyt die Ionenwanderung verhindert. Als wir dann einem Sand- und einem Leimboden auf je 6 kg je 6 g Glykose und Gummi arabicum zumischten und darin Hafer anpflanzten, war die geerntete Pflanzentrockensubstanz in letzteren beiden Reihen gegenüber den natürlichen Böden ebenfalls erheblich geringer, und zwar bei dem Leimboden stärker verringert, als bei dem leicht luftdurchlässigen Sandboden. Hiernach scheint es, daß die Aufnahme der Nährstoffe aus dem Boden durch die Pflanzen auf Ionenaustausch beruht. Und wenn Schneidewind durch Düngung mit Zucker erhöhte, Th. Pfeiffer jedoch verminderte Ernten beobachtet hat, so finden diese gegensätzlichen Beobachtungen ihre Begründung in dem verschiedenen Oxydationsvermögen der verwendeten Bodenarten und in dem Einfluß des Zuckers als Nichtelektrolyten auf die Ionenwanderung.

Augenblicklich beschäftigt sich der Vortr., wie er sagte, mit der Zerlegung der Bestandteile des Bodens nach dem spezifischen Gewicht und benutzt dazu mit Erfolg Mischungen von Bromoform und Benzol mit spezifischen Gewichten von 2,650, 2,500, 2,400 und 2,300 usw. Über die näheren Ergebnisse dieser Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, aber schon auffallende und kennzeichnende Unterschiede bei den einzelnen Bodenarten geliefert haben, soll demnächst berichtet werden.

I. Vogel, Bromberg: „*Neue Beobachtungen über das Verhalten von Nitrat im Ackerboden.*“ Zum Beweise dafür, daß es sich bei den fraglichen Beobachtungen um wirklich neue Erscheinungen handelt, demonstriert Vortr. zunächst eine Wasser-

<sup>1)</sup> Vgl. Landw. Versuchsstationen 69, 1 (1908), sowie 74, 1 (1911), ferner diese Z. 22, 1070 (1909) und 24, 103 (1911).

probe, welche sich 10 Tage lang zusammen mit einem natriumnitrathaltigen Boden unter einer abgedichteten Glasglocke befand. Diese Wasserprobe ergab sehr starke Reaktionen auf salpetrige Säure und Salpetersäure, es mußten also beträchtliche Mengen nitroser Gase aus der nitrathaltigen Erde entweichen und in dem begleitenden Wasser zur Absorption gelangt sein. Die Bestimmung des Nitrastickstoffes in solchen Erden bestätigt diesen Befund: Es sind bedeutende Mengen des Salpeterstickstoffs in Verlust geraten. Daß solche Stickstoffverluste beim bloßen Stehen einer mit etwas Nitrat versetzten, einen günstigen Wassergehalt aufweisenden und reichlich durchlüfteten Erde eintreten können, war ein unerwarteter und überraschender Befund, der durch keinerlei bekannte Tatsache gestützt wurde, ja mit den durchaus zuverlässigen Ergebnissen zahlreicher anderer Versuchsansteller in Widerspruch stand. Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen, auf welche Votr. im einzelnen eingeht, wurden die Ursachen dieser Differenzen klar erkannt, sie waren begründet in der Besonderheit und Eigenart der Versuchsbedingungen, insbesondere in der Verwendung ganz flacher, mäßig durchfeuchteter Bodenschichten.

Versuche über die Haltbarkeit von Nitrat in flachen Bodenschichten sind in der Erwartung ausgeführt worden, daß gerade unter solchen Umständen der Nitrastickstoff vollständig erhalten bleiben würde, denn geringe Stickstoffabnahmen, die in früheren Fällen in Erde-Nitratmischungen konstatiert wurden, sind auf eine durch mangelhaften Luftzutritt begünstigte Denitrifikation zurückgeführt worden. Durch Schaffung einer großen, der Luft leicht zugänglichen Oberfläche sollten solche Verluste vermieden werden, die Versuchsmischungen wurden daher in flachen, rechteckigen Porzellanschalen von ca. 230 qcm Bodenfläche ausgebreitet, in welchen die stets verwendeten 100 g Erde nur eine etwa 3 mm hohe Schicht bildeten. Diese Maßnahme bewirkte aber zum Erstaunen des Votr. das gerade Gegenteil, es traten bedeutende Stickstoffverluste ein, die unter Umständen bis 80 und 90% des zugegebenen Salpeterstickstoffs betrugen.

Die überaus einfache Versuchsanordnung, zu welcher Votr. schließlich gelangte, war die folgende: 100 g irgend einer lufttrockenen, durch ein 2 mm-Sieb gegebenen Erde wurden in die erwähnten flachen Schalen eingewogen, mit ca. 50 mg Nitrastickstoff versetzt (und zwar entweder durch direkte Beimischung von 320 mg Natriumnitrat oder durch Zugabe von 10 ccm einer entsprechenden [3%] Natriumnitratlösung) und der Wassergehalt der Versuchsmischung dann auf ca. 20% gebracht. Die Proben kamen über einer Schale mit Wasser unter abgedichteten Glasglocken zur Aufstellung. Nach 14–20 Tagen wurden die Schaleninhalte mit Wasser aufgeschwemmt, mit Schwefelsäure angesäuert, über Filterplatten abgesaugt und mit kochendem Wasser gründlich ausgewaschen. Bei den ersten Versuchsreihen kamen sowohl die Erdrückstände, wie auch die Filtrate zur Untersuchung. Da aber niemals die geringste Stickstofffestlegung beobachtet werden konnte, so beschränkte sich Votr. später auf die Bestimmung des Nitrastickstoffes in den auf 1000 ccm aufgefüllten Filtraten, von

welchen immer je 400 ccm nach U l s c h und nach D e v a r d a untersucht wurden.

Aus dem vorliegenden umfangreichen Material, welches zum Teil im Zentralblatt für Bakteriologie (II. Abt., 34, 540) bereits veröffentlicht ist, zum größeren Teil demnächst in den „Landw. Versuchstationen“ erscheinen wird, seien an dieser Stelle nur die folgenden Versuchsreihen kurz erwähnt:

Im Februar 1912 wurden in flachen Porzellanschalen angesetzt:

1. 15mal 100 g eines schwach humosen Sandbodens + 0,32 g  $\text{NaNO}_3$ .

2. 15mal 100 g desselben Bodens + 0,32 g  $\text{NaNO}_3$  + 0,9 g  $\text{CaCO}_{33}^{1)}$ .

Alle Schalen erhielten 10 ccm Wasser (urspr. Wassergehalt 5%), wurden in einem mit Glasfenstern versehenen Kasten (damals noch nicht unter Glocken) untergebracht und während der Versuchsdauer auf Gewicht gehalten. Die Verarbeitung erfolgte nach 21 Tagen.

Irgendeine Stickstofffestlegung war nicht erfolgt, dagegen in allen Fällen eine sehr geringe Abnahme des Bodenstickstoffes. Die zu Beginn des Versuches vorhandenen 51,27 mg Nitrastickstoff sind nur in 17 von den zu Ende geführten 29 Versuchen annähernde wieder gefunden worden. In 12 Fällen sind mehr oder weniger starke Nitratzersetzungen eingetreten, die zuweilen zu einem Verlust des weitaus größten Teiles des ursprünglich vorhanden gewesenen Salpeters führten. So waren in einer Probe 72,3%, in einer anderen 88,2% des zugegebenen Nitrat-N in Verlust geraten.

Da sich bei weiteren Versuchen stets wieder ähnliche Resultate ergaben, so nahm Votr. damals an, daß die während des Versuches erfolgten Wasserzugaben zu den in flacher Schicht in den Schalen ausgebreiteten Erden die fraglichen Stickstoffverluste mit verursacht hätten. Auch war es aus verschiedenen Gründen, besonders wegen der Unregelmäßigkeit des Zersetzungsverlaufes zunächst wahrscheinlich, daß die beobachteten Vorgänge auf biologischen Grundlagen beruhten. Es stellte sich aber bald heraus, daß beide Annahmen nicht zutreffend waren. Spätere Versuche ließen erkennen, daß es bei der interessierenden Zersetzung des Salpeters auf Wasserverdunstung und Wasserersatz nicht ankommt, sondern daß für das Zustandekommen dieses eigentümlichen Vorganges das dauernde Vorhandensein eines bestimmten Wassergehaltes von Vorteil ist.

Gleichzeitig war eine weitere, bemerkenswerte Beobachtung gemacht worden. Zahlreiche Bodenproben fielen vor ihrer Verarbeitung durch eine eigenartige Veränderung ihres ursprünglichen Aussehens auf. Während die Erden anfänglich einen gleichmäßig feuchten Eindruck machten, erschienen einzelne Proben plötzlich trocken, von pulveriger Beschaffenheit und hellerem Aussehen. Gerade in diesen, durch ihre veränderte physikalische Beschaffenheit auffallenden Proben war die Nitratzersetzung immer am energischsten verlaufen. Diese Proben setzten nach

<sup>1)</sup> Der Kalkzusatz blieb, wie weitere Versuche zeigten, ohne bemerkenswerten Einfluß auf den Verlauf der Reaktion.

dem Aufschwimmen mit Wasser erheblich langsamer als die anderen, es bestand daher kein Zweifel, daß die charakteristische Veränderung der äußeren Beschaffenheit durch das bei der Nitratzerersetzung gebildete Natriumcarbonat bewirkt worden war, und daß es sich um Erscheinungen handelte, wie sie W. Krüger bei der Zerlegung des Natriumsalpers im bebauten Boden beobachtet hat.

Wurden an Stelle der flachen Porzellanschalen Versuchsgefäße von geringerer Bodenfläche (Erlenmeyer, Bechergläser) verwendet, so trat die fragile Zersetzung niemals ein, auch wenn alle anderen Versuchsbedingungen erfüllt waren. Sobald die Schichthöhe der Erde nur um ein geringes höher wurde, blieb das Nitrat völlig unverändert erhalten. Dieser Befund erklärt es wohl auch, warum bei den bisher angestellten Versuchen das der Erde zugegebene Nitrat nach längerer Zeit stets unverändert wieder gefunden worden ist. Es sind eben für gewöhnlich Kölbchen oder Flaschen verwendet worden, in welchen die Versuchsmischungen mehrere Zentimeter hoch lagen.

Die Versuche, auf welche Votr. nunmehr kurz eingeht, haben erwiesen, daß die fragile Zersetzung ohne Mitwirkung von Mikroorganismen vor sich geht, daß es sich bei ihr um einen auch in gänzlich keimfreien Böden eintretenden, rein chemischen Vorgang handelt. Es sind Versuche ausgeführt worden, bei welchen die Erden mit Natriumnitrat gemischt und alsdann durch Erhitzen sterilisiert wurden, und solche, bei welchen die Zugaben von Natriumnitrat erst nach erfolgter Sterilisation stattfanden. Nur die letzteren sind für die Entscheidung der Frage „chemisch oder biologisch?“ verwertbar. Es sei daher bezüglich der Versuche der zuerst genannten Art hier nur erwähnt, daß bei einstündigem Erhitzen der nitrathaltigen Erden auf 2 Atm. Verluste an Nitratstickstoff eingetreten sind, aber wieder nur in den ganz flachen Schichten. Es besteht demnach hinsichtlich der Höhe der Bodenschicht eine scharfe Grenze, von welcher ab die Zersetzung des Nitrates in den erhitzten, wie auch in den ohne vorherige Erhitzung lagernden Erde-Nitratmischungen eintritt.

Der sichere Beweis für den rein chemischen Charakter der Reaktion wurde durch Versuche erbracht, bei welchen die durch Erhitzen sterilisierten Erden nachträglich Zugaben von Nitrat erhielten. Von den hierher gehörigen Versuchen sei nur ein einziger kurz erwähnt, der in besonders anschaulicher Weise den Einfluß der Schichthöhe auf den Verlauf der Zersetzung erkennen läßt. Es wurden 40 Erlenmeyerkölbchen mit je 100 g eines lufttrockenen Sandbodens gefüllt und sofort eine Stunde auf 2 Atm. im Autoklaven erhitzt. Als dann wurde die Erde aus 20 Kölbchen in 20 der flachen Porzellanschalen herausgegossen, was bei der staubtrockenen Beschaffenheit der Erde ohne Verlust möglich war. Alle 40 Proben erhielten nunmehr Zusätze von je 10 ccm Natriumnitratlösung (49,44 mg N) und 5 ccm Wasser und wurden zu je fünf unter Glasglocken untergebracht. Es lagen also 40 ganz gleichmäßig vorbereitete und behandelte nitrathaltige Bodenproben vor, die sich nur dadurch unterschieden, daß sich die Hälfte in Erlenmeyerkölbchen, die andere Hälfte in Porzellanschalen befand. In den ersteren betrug die Schicht-

höhe der Erde 14, in den letzteren 3 mm. Bei der nach zehntägiger Aufbewahrung vorgenommenen Untersuchung der Proben fand sich der Nitratstickstoff in allen Kölbchen unverändert erhalten, in allen Schalen war er mehr oder weniger stark (bis 65%) in Verlust geraten.

Im ganzen beweisen die Versuche mit den durch Erhitzen sterilisierten Erden, daß die fragile Salpeterzerersetzung ohne Mitwirkung von Mikroorganismen vor sich geht, und daß ihr Eintritt an eine gewisse, nur geringe Schichthöhe und einen bestimmten Wassergehalt gebunden ist.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde festgestellt, daß außer dem Natriumnitrat auch Kalium- und Calciumnitrat, sowie die Salpetersorten des Handels, der Chile- und der Norgesalpeter, der fraglichen Zersetzung leicht unterliegen, und daß die Nitratspaltung in allen Bodenarten erfolgt. Es war gleichgültig, ob helle oder dunkle Sandböden, humusarme oder humusreiche Lehm Böden vorlagen. Sobald energische Zersetzungen eingetreten waren, konnte in dem mit unter den Glocken befindlichen „Begleitwasser“ Salpetersäure nachgewiesen werden, häufig, und zwar besonders dann, wenn sich die Reaktion in humosen Böden abspielte, war neben dieser auch salpetrige Säure vorhanden.

Das gesamte bisher vorliegende Material berechtigt zu folgenden Schlußfolgerungen:

Die bisher geltende Auffassung, daß sich Chilealpeter (und Nitrates im allgemeinen) in unbebautem, vor Auswaschung geschütztem Boden beliebig lange Zeit ziemlich unverändert erhält, ist in dieser Allgemeinheit nicht richtig. Es können vielmehr Verhältnisse eintreten, unter welchen eine rasche und weitgehende Zersetzung der Nitrates im Boden erfolgt. Der Zersetzungs Vorgang ist mit Stickstoffverlusten verbunden.

Die Bedingungen, unter welchen eine solche Nitraterstörung eintritt, sind dann gegeben, wenn die salpetersauren Salze in sehr flachen, nur wenige Millimeter starken Bodenschichten verteilt sind, und wenn für einige Zeit ein bestimmter Wassergehalt in den Erden vorhanden ist, welcher bei mittleren Böden zwischen 15 und 20% liegt, aber auch geringer oder höher sein kann. Wird er so hoch, daß eine Verschmierung der Böden erfolgt, dann tritt die Spaltung der Nitrates nicht mehr ein.

An der Nitratzerersetzung in flachen Bodenschichten sind Mikroorganismen nicht beteiligt. Es handelt sich aber auch nicht um einen einfachen chemischen Reduktionsvorgang im üblichen Sinne, denn der Vorgang vollzieht sich auch in Böden, die fast gänzlich frei sind von oxydierbaren Stoffen (Humus). Häufig scheint eine katalytische Spaltung des Salpeters in  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  stattzufinden, bei Gegenwart von Humuskolloiden bildet sich außerdem auch  $\text{NO}_2$ . Ob noch andere Reduktionsstufen der Salpetersäure entstehen, werden weitere Untersuchungen zeigen. Die neu erkannte Art der Salpeterzerstörung im Boden ist daher wahrscheinlich auf kolloidchemische Vorgänge zurückzuführen, die sich an der Grenze der festen und flüssigen Phasen in ganz flachen Schichten abspielen und in die gleiche Gruppe von Reaktionen gehören, wie sie von Ulpiani, Stutzer und

Reis, sowie Kappen beim Übergange des Kalkstickstoffs in Harnstoff beobachtet worden sind.

Da gerade der in den allerobersten Bodenschichten enthaltene Salpeter von der Zersetzung betroffen wird, so dürfte die besprochene Erscheinung auch für die landwirtschaftliche Praxis von Bedeutung sein, denn weitaus der größte Teil des Chilesalpeters wird als Kopfdünger verwendet, gelangt also auf und in die obersten Bodenpartien. Mancher auf Auswaschung oder bakterielle Zersetzungen zurückgeführte Mißerfolg bei der Salpeteranwendung dürfte so seine Erklärung finden.

J. König, Münster i. M.: „Die Formelemente der Zellmembran, ihre analytische Bestimmung und technische Bedeutung.“ Die von ihrem Inhalt befreite Zellmembran der Pflanzen pflegt neben reiner, wahrer Cellulose, dem Anhydrid der Glykose, noch folgende Stoffe zu enthalten:

A. Fette, Wachse, Harze, sowie die sog. Inkusten (Gerbstoffe, Bitterstoffe, aromatische Aldehyde, Vanillin, Hadromal, ferner bei Coniferen das Glucosid Coniferin u. a.) neben geringen Mengen Stickstoffverbindungen:

B. die Hemicellulosen (Hexosane und Pentosane);

C. die Lignine;

D. Cutin und Suberin, schwer lösliche, wachsähnliche Stoffe.

Um daher zu reiner Cellulose zu gelangen, müssen diese Stoffe entfernt werden.

Die Stoffe der Gruppe A lassen sich vorwiegend durch Behandlung der Pflanzenstoffe mit verd. Alkali bzw. Alkohol-Benzol und Äther, die der Gruppe B durch Hydrolyse mit verd. Säuren, die der Gruppe C durch schwache Oxydationsmittel (in alkalischer Lösung) und die der Gruppe D nur durch Behandeln der Rückstände von A, B und C mit Kupferoxyd-Ammoniak oder Zinkchlorid-Salzsäure von der wahren Cellulose trennen; denn die wahre Cellulose ist nur in konz. Säuren bzw. Alkalien, sowie in Kupferoxyd-Ammoniak oder Chlorzink-Salzsäure löslich und wird von schwachen Oxydationsmitteln nicht oder nur wenig angegriffen.

Nach diesem Verhalten der Formelemente der Zellmembran kann daher durch die stufenweise Behandlung mit verd. Säuren und Alkalien (W. Hönneberg) oder durch Behandlung mit Glycerin-Schwefelsäure (J. König) keine reine Cellu-

lose erhalten werden; es sind den Rückständen in beiden Fällen noch größere Mengen Lignine, in ersterem Falle auch noch Hemicellulosen (Pentosane) beigemischt. Aus dem Grunde werden die auf diese Weise erhaltenen Rückstände auch Rohfaser und nicht Cellulose genannt.

Technisch gewinnt man für die Papierfabrikation die Cellulose größtenteils aus Holz, entweder durch Behandlung des Holzes mit schwefliger Säure bzw. Calciumbisulfit und durch nachfolgende Oxydation mit Chlorkalk, Chlor usw. oder vereinzelt auch durch Behandlung mit Natronlauge allein. Die auf meine Veranlassung durch Dr. Fr. Hühn und stud. chem. M. Braun vorgenommene Untersuchung einer Reihe von Handelerzeugnissen dieser Art hat aber ergeben, daß dieselben noch wesentliche Mengen Pentosane, auch noch Lignine u. a. einschließen und daher trotz weißen Aussehens auf die Bezeichnung Cellulose keinen Anspruch machen können. Wir haben dann aber gefunden, daß man durch Behandeln des geraspelten Holzes einerseits mit verd. Ammoniak- oder Sodalösung (fixe, freie Alkalien greifen die Cellulose an), sowie mit verd. Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) unter Druck oder umgekehrt, andererseits durch eine nachfolgende Oxydation mit den üblichen Oxydationsmitteln nicht nur eine reinere und mindestens ebensoviel Cellulose wie nach den jetzigen Verfahren, sondern auch Ablaugen gewinnen kann, die sich auf ein Futtermittel verarbeiten lassen.

Ohne hierauf näher einzugehen, sei auf eine andere von uns festgestellte wichtige Beobachtung aufmerksam gemacht. Als wir das mit Benzol-Alkohol sowie mit Wasser vorbehandelte Buchen- und Fichtenholz, ferner die ebenso vorbehandelte Hanffaser nach dem Vorschlage von Ost und Wilkening zur Hydrolyse der Cellulose mit 72%iger Schwefelsäure behandelten und dann vorschriftsmäßig mit Wasser verdünnten, erhielten wir eine fast helle, klare Lösung und einen schwarzbräunlichen Rückstand, der in seiner Menge<sup>1)</sup> bei den drei Rohstoffen zwar verschieden war, aber in der Form unter dem Mikroskop vollständig die Struktur der Zellmembran zeigte. Die Rückstände wurden ausgewaschen und ergaben gegenüber den angewendeten Stoffen für die aschen- und wasserfreie Substanz folgende Elementarzusammensetzung und Methylzahl:

Substanz	Buchenholz			Tannenholz			Hanffaser		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Methylzahl	Kohlenstoff	Wasserstoff	Methylzahl	Kohlenstoff	Wasserstoff	Methylzahl
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1. Ursprüngliche . . . . .	47,82	5,85	31,58	49,85	5,75	24,83	44,06	6,17	4,11
2. Rückstand nach der Behandlung mit Schwefelsäure (Lignin) . . .	65,08	4,97	84,25	64,85	4,86	79,60	56,62	4,81	34,88

Diese für den Kohlenstoffgehalt der Lignine direkt gefundenen Zahlen, die, wie die anderen noch weiter kontrolliert werden sollen, stimmen recht gut mit denen überein, welche man bis jetzt indirekt für das Lignin berechnet und zwischen 55 und 66% liegend angegeben hat. Die in vorstehender Weise erhaltenen Rückstände (Lignine)

lösen sich unter Oxydation zum Teil in Ammoniak bzw. fixen Alkalien und lassen sich mit Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Es lieferte, auf Trockensubstanz berechnet, nach vorläufigen Bestimmungen: Buchenholz 29,51, Tannenholz 31,28 und Hanf nur 2,93% Rückstand (Lignin).

superoxyd und Ammoniak, sowie mit Javellescher Lauge in verd. Lösungen im Gegensatz zu wahrer Cellulose vollständig oxydieren. Wir sind daher jetzt in der Lage, aus der Zellmembran nicht nur die wahre Cellulose, sondern auch die Lignine für sich getrennt zu gewinnen, eine Aufgabe, an welcher man, wenigstens was das Lignin anbelangt, seit 60 Jahren vergebens gearbeitet hat.

Von verschiedenen Seiten wird jetzt angenommen, daß die Cellulose, das Anhydrid der Glykose, in der Zellmembran als gepaarte Verbindung mit anderen säureartigen Stoffen (z. B. Ligninsäuren, Pektinstoffen, Schleimstoffen, Phellonsäure, Stearo- und Oleocutinsäure) gleichsam als Ester vorhanden ist, und man unterscheidet hiernach Lignocellulosen (Jute, Holz- und Strohart), Pektocellulosen (Flachs, Hanf, Ramie, Indiafaser, Espartogras u. a.), Mucocellulosen (Algen, Flechten, Obstfrüchte, Wurzelgewächse, Hülsenfrüchte u. a.), Adipocellulosen (Korkcellulosen) und Cutocellulosen (Epidermis von Blättern und Stengeln). Diese Ansicht kann aber nach den vorstehenden Untersuchungen wenigstens, für die Ligno- und Pektocellulose, nicht mehr aufrecht erhalten werden; denn wenn die Lignine (oder Lignone) bzw. Pektine in wirklicher chemischer Bindung mit der Cellulose in der Zellmembran vorhanden wären, so könnten sie daraus nicht in der Struktur der Zellmembran abgeschieden werden. Es spricht das Verhalten vielmehr dafür, daß die Lignine, bzw. Pektine, die wahrscheinlich durch Einlagerung von Methylgruppen in die Cellulose entstehen, mit der letzteren in der festen, schwer löslichen Zellmembran mechanisch in ähnlicher Weise durchwachsen sind, wie Kalkphosphat und Leim in den Knochen oder wie Kieselsäure und Zellmembran bei den Gramineen.

Hieraus ergibt sich auch, daß, wenn die Lignine durch Oxydation von der Cellulose getrennt und letztere in ihrer Struktur und unverändert erhalten bleiben soll, dieses, wie schon bekannt, nur bzw. am zweckmäßigsten durch schwache Oxydationsmittel und allmähliche (stufenweise) Einwirkung erreicht werden kann.

Inwieweit die vorstehende Beobachtung auch für andere Pflanzenstoffe zutrifft, und inwieweit sich die direkte Abscheidung der Lignine und ähnlicher Stoffe für die Analyse der Futter- und Nahrungsmittel verwerten und in den Gang der Analyse einfügen läßt, darüber sollen weitere, bereits eingeleitete Untersuchungen Aufschluß geben.

Schluß der Sitzung 6 Uhr 30 Min.

Dienstag, den 17. September, nachmittags 3 Uhr.  
Gemeinsame Sitzung mit Abteilung 32: **Hygiene.**  
Vors.: Geheimrat Prof. Dr. J. König, Münster.

Zahl der Teilnehmer 93.

Meurer, Leipzig: „Das Lobecksche Verfahren zur Herstellung einwandfreier Trinkmilch, insbesondere solcher für Säuglinge und die mit diesem Verfahren zu erzielenden Erfolge hinsichtlich Sterilisierungsfähigkeit.“ An Hand zahlreicher Belege wurde gezeigt, daß bei dem neuen Verfahren gerade

die dem Säuglinge so überaus schädlichen Darmbakterien, die auch zum größten Teile den sog. Sommerdarm der Kinder bewirken, abgetötet werden. Trotzdem hat aber die ursprüngliche Milch absolut keine Veränderung erfahren, sondern zeigt noch sämtliche Eigenschaften der Rohmilch. Hiermit ist wiederum verbunden, daß Fett, Eiweißstoffe usw. unverändert bleiben und auch vor allem die in der Milch vorhandenen Salze. Bei allen bisherigen Verfahren erlitten diese Umsetzungen, worauf wieder die so vielfach sich bildende Rachitis der Kinder zurückzuführen ist. Nachdem man seit Jahren schon die Vorteile der Rohmilch gegenüber in bisheriger Weise sterilisierter Milch erkannt hatte, war es äußerst interessant, zu beobachten, daß nach dem neuen Verfahren die sog. biologischen Eigenschaften erhalten bleiben, was experimentell nachgewiesen wurde. Diese geben dem Säuglinge gewisse Schutzstoffe, die für seinen Gesundheitszustand von größtem Werte sind. Bisher hatte man diese Fermente usw. nur in der nichtbehandelten Milch und neben diesen natürlich noch die unvermeidlichen Bakterien. Jetzt ist es nach dem neuen Verfahren möglich, den Kindern eine biologische Milch mit Fermenten zu verabreichen, und zwar frei von den gerade dem jungen Körper so schädlichen Mikroorganismen. Das Verfahren wurde mittels kleinen Apparates im Betriebe vorgeführt. Die Milch zeigte nicht die geringste Änderung hinsichtlich Geruch, Geschmack und Farbe. Die Betriebskosten sind, wie Vortr. auf Befragen mitteilte, äußerst gering, und es sollen die Versuche für die Praxis abgeschlossen sein.

Mayer, Stabsarzt und Dozent für Hygiene an der militärärztlichen Akademie München: „Die Anforderungen an Fleisch-Büchsenkonserven.“ Für Haltbarkeit und Unschädlichkeit der Konserven sind die Dauer und die Höhe der Erhitzung das Wichtigste, doch wird nach der Erfahrung des Vortr. diesem Punkte seitens der Industrie oft nicht ganz entsprochen. Man verwendet zu niedrige Temperaturen und Drucke und erzielt so wohlschmeckendere Ware auf Kosten der Haltbarkeit. Für Fleischkonserven ist es zu empfehlen, daß im Innern der Büchsen 116° erreicht werden, was bei einem Druck von 1 Atm. gleich 120,5° erst nach 60–70 Minuten bei 400–600 Grammdosen erreicht wird. Es wäre zum mindesten zu verlangen, daß die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer der Sterilisierung auf den Büchsen in deutlich lesbarer Schrift angegeben werde.

Redner bespricht dann die zur Herstellung der Konserven nötigen Manipulationen, sowie die Anforderungen, die an das Büchsenmaterial zu stellen sind, und die Art der Prüfung auf tadellosen Verschuß. Gegenüber anderen Armeekonserven sind in den deutschen Armeekonservenfabriken Büchsen von vorzüglicher Haltbarkeit, sie zeigen einen Ausfall von höchstens 2%, der sich außerdem schon im ersten Jahre der Lagerung herausstellt. Zu warnen ist vor den großen Büchsen, wie sie noch vielfach in der Privatindustrie gebräuchlich sind und besonders von Amerika geliefert werden. Die Büchsen von 10–25-Portioneninhalt sind vielfach, die mit mehr als 25-Portioneninhalt fast immer keimhaltig.

Die Bakterien in dichten Büchsen sind ausnahmslos Sporenbildner. Sie gelangen bei Verwen-



dung guten Fleischmaterials ausnahmslos durch die mit dem Betrieb verbundene Hantierung in den Büchseninhalt, da das Fleisch frisch geschlachteter gesunder Tiere keimfrei ist. An diese Tatsache haben auch neuere Untersuchungen, welche das Gegenteil beweisen wollten, nichts geändert. Die Keime finden sich zunächst an der Oberfläche des Fleisches durch Verunreinigung beim Schlachten. Durch 24 Stunden langes Hängenlassen ohne Kälteschutz wird die Oberfläche mit einer Bakterien-schicht bedeckt, die dann langsam in das Innere dringt. Weiter können Bakterien durch die Gefäße in das Innere gelangen, wenn die Tiere nicht genügend aushluten konnten. Deshalb sind Tiere, deren Fleisch für die Konservenfabrikation Verwendung finden sollen, durch Entblutung zu töten. Selbstverständlich ist für den ganzen Betrieb unbedingte Sauberkeit Erfordernis.

Man hat früher die Konservenvergiftungen als Zinnvergiftungen angesehen. Der Zinnbelag bei Fleischkonserven ist so minimal, daß Gesundheitsstörungen unmöglich sind, bei jüngeren Jahrgängen 0,0008, in älteren Jahrgängen 0,0372 g auf 100 g Substanz, bei Gemüse und Fleisch und besonders bei Fruchtkonserven älteren Datums können allerdings 100 bis mehrere 100 mg pro Kilo in Lösung gehen, und diese Mengen können akute, wenn auch nur leichte Verdauungsstörungen bedingen. Ein Mittel gegen die Zinnlösung kennen wir zurzeit nicht, denn die besonders bei Fruchtkonserven gebrauchten Lackierungen gewähren höchstens auf 3 bis 4 Monate Schutz. Die Veränderungen des Zinnbelags sind deshalb so wichtig und auch unangenehm, weil durch sie einerseits die reine chemische Gasbildung bedingt wird, andererseits namentlich bei derartigen Büchsen der Inhalt einen metallischen Geschmack annimmt. Man findet dann weißliche, stecknadelkopfgroße Auflagerung an den Wänden und am Inhalt aus fettsaurem Zinn oder mehr körnige Gebilde, bestehend aus phosphorsaurem Eisen-oxydul, bei gleichzeitiger leichter Gasbildung. An der Außenfläche der Büchsen können grauweiße körnige Beläge vorkommen, die aus fetten Ölen und Zinn bestehen; das Fett, mit dem die Büchsen als Rostschutz eingeschmiert wurden, ist indessen ranzig geworden, dies kann durch Verwendung säurefreier Mineralöle oder Paraffine verhindert werden. Die Lackierung schützt nicht vor Rost, sondern verdeckt nur rostige Stellen. Häufig findet sich ein moiré-artiger Belag der Innenflächen, welcher sich sogar als graugrüne Färbung des Inhaltes zeigen oder als schwarz gewordene Stücke des Zinnbelags auf dem Inhalt liegen kann. Die Büchsen können besonders bei Frucht- und Gemüsekonserven von innen heraus rosten. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um die Bildung von Zinnsulfid. Dies tritt namentlich dann ein, wenn beim Deckelverschluß viel Inhalt verspritzt wurde und bei nicht genügender Füllung der Büchsen, was bei solchen von mehr als 5-Portioneninhalt häufig der Fall ist. Je schlechter das Blech verzinkt wurde, desto mehr Zinn geht in Lösung, ferner auch Eisen, und zwar noch stärker als das Zinn. Diese Vorgänge nehmen mit der Zeit zu, so gibt es Büchsen, die im ersten Jahre noch genießbar sind, im zweiten Jahre schon metallisch und schließlich nach drei oder vier Jahren so unangenehm schmecken, daß der Genuß ver-

weigert wird. Es kann ein Zinngehalt bis zu 0,78 mg, ein Eisengehalt bis zu 43,4 mg in 100 g der gelatinösen Masse erscheinen, namentlich dann, wenn der Inhalt sauer, z. B. mit Weinsauce zubereitet ist. Auch der Gasgehalt solcher Büchsen, der hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlensäure besteht, steigt mit dem Jahre. Eine wesentliche Rolle bei diesen Umsetzungen spielen außer dem Sauerstoffgehalt der eingeschlossenen Luft die Würze und die Gemüsezutaten. Zwiebeln, Knoblauch, Sauerkraut, Bohnen begünstigen den Zinn- und Eisenangriff besonders. Ebenso tritt bei gepökeltem oder geräuchertem Inhalt die Gasbildung leichter auf. Alle Fleischkonserven, die älter als zwei Jahre sind, nehmen einen Metallgeschmack an, und deshalb muß gefordert werden, daß jede Büchse die Jahreszahl ihrer Herstellung deutlich aufgeprägt erhält.

Die Fischkonserven werden meistens für den Saisonbetrieb hergestellt und müssen daher in bezug auf Haltbarkeit nicht so hohen Anforderungen entsprechen wie die Fleischkonserven, sollen jedoch aus demselben Grunde das Herstellungsjahr auf den Büchsen zeigen. Die hohen Drucke und Temperaturen sind nicht anwendbar, weil meistens das Material zu sehr leiden würde. Wenn die Einbettung in Öl geschieht, dann soll sie in siedendem Öl erfolgen, und zwar möglichst nicht in der fragwürdigen Hausarbeit, sondern im Großbetriebe. Als Öl sollte nur bestes Olivenöl verwendet werden. Wird nicht siedendes Öl verwandt, dann stellen sich Bakterienzersetzungen ein, und der Inhalt erhält ein grünlichfluoreszierendes Aussehen. Das Fischfleisch selbst ist schmierig. Bei den gesalzenen Fischen in Blechbüchsen und namentlich in Glasgefäßen ist ein Salzgehalt von mindestens 15% notwendig. Alle Präparate, die Borsäure oder Benzoesäure enthalten, sind zu verwerfen. Ganz besonders gilt dies für die Krabben- und Hummerkonserven.

Dr. Ing. Fr. Spillner, Essen/Ruhr: „Die Desinfektion des Trinkwassers mit chlorhaltigen Mitteln.“ Nach einer Besprechung der Gründe, die in Deutschland die Verbreitung des im Jahre 1893 von Moritz Traube erfundenen, jetzt in Amerika in fast 200 Städten angewandten Verfahrens zur Desinfektion von Trinkwasser mit Calciumhypochlorit (Chlorkalk) verhindert haben, macht der Vf. Vorschläge zur Anwendung der Hypochlorite:

Unsere Trinkwasserversorgung hat sich bisher notgedrungen mit einer „einfachen Sicherheit“, dem Filter, begnügen müssen. Wir sind jetzt in der Lage, durch Behandlung des Filtrates mit Hypochloriten für eine „doppelte Sicherheit“ zu sorgen. („Sicherheitsdesinfektion.“)

Geriet einmal eine Filteranlage in Unordnung, so mußte, wenn sich der Fehler über den größten Teil der Anlage erstreckte, und einwandfreies Wasser nicht in genügender Menge zur Verfügung stand, vor Genuß des ungekochten Wassers gewarnt werden. Durch „Notdesinfektion“ der zweifelhaften Filtrate, die so lange beibehalten wird, bis der Fehler behoben ist, wird viel mehr erreicht werden, als durch die oft nicht befolgte Warnung.

Zu technischen Zwecken haben sich die großen Fabriken vielfach „Betriebswasserleitungen“ mit ungereinigtem Flußwasser angelegt. Diese haben mehrfach Typhus verbreitet, so 1911 an der unteren

**Ruhr.** Da Warnung vor dem Genuß dieses Wassers nicht sicher wirkt, ist die kräftige Desinfektion mit Hypochloriten dringend zu empfehlen. („Betriebswasserdesinfektion.“)

Chlorkalk ist nicht deswegen angewandt worden, weil er zurzeit von allen Hypochloriten am billigsten und am leichtesten zu beschaffen ist. Er hat aber sonst erhebliche Mängel:

Er verliert nach kurzer Zeit einen erheblichen Teil seines Chlors. Daher kann er z. B. für „Notdesinfektion“ nicht auf Lager gehalten werden. Auch bei ständiger Anwendung muß er ständig chemisch kontrolliert werden.

Er ist schwer löslich, ein Teil bleibt ungelöst. Die Zumischung kann daher nicht rein maschinell geschehen, sondern muß überwacht werden. Dadurch wird das Verfahren von der Aufmerksamkeit der Arbeiter abhängig und damit unzuverlässig. Mangelhafte Desinfektion einerseits, Klagen über den Geschmack des Wassers andererseits, führt der Vf. auf schwankende Zusätze zurück.

Diese können auch verursacht werden durch Verstopfungen der Zumischleitungen, denn der Kalk bildet mit der Kohlensäure des Wassers Krusten, an denen sich ungelöste Bröckchen festsetzen. Ein weiterer Übelstand entsteht durch die Notwendigkeit der Beseitigung der unverwendbaren, schlammigen, nach Chlor riechenden Lösungsrückstände. Ein ideales Desinfektionsmittel müßte die keimtötende Kraft des Chlorkalkes haben, zugleich aber unbegrenzt haltbar, vollkommen löslich oder flüssig sein, mit den Bestandteilen des Wassers keine Niederschläge bilden und möglichst billig sein.

Durch Versuche hat der Vf. gefunden, daß aus der ärztlichen Literatur bekannte „Antiformin“, das zum Nachweis von Tuberkelbacillen dient, sich ausgezeichnet zur Wasserdesinfektion eignet. Es ist bei gleicher Wirkung noch weniger schmackbar als Chlorkalk. Versuche im Großen sollen demnächst angestellt werden.

Prof. W. K r u s e und H. S e l t e r, Bonn: „Benutzung von Chlorkalk zur regelmäßigen Entkeimung von Trinkwasser im Großbetrieb.“ Die Vortr. versuchen die Frage zu prüfen, welche Mengen von Chlorkalk in Stande sind, eine hinreichende Desinfektion von Trinkwasser herbeizuführen, und des weiteren, ob die ausreichenden Mengen eine Schädigung des menschlichen Organismus herbeiführen. Die Versuche wurden einmal mit Rohwasser (Rheinwasser und Talsperrenwasser mit ihren natürlichen Keimen) angestellt. Chlorkalk wurde im Verhältnis von 1 : 1 000 000 oder 1 : 300 000 zugesetzt, das Rheinwasser wurde bei Zusatz von 1 : 1 000 000 mit  $\frac{9}{10}$  Leitungswasser verdünnt, um die Verhältnisse denen bei Talsperrenwasser gleichzumachen. Ferner wurden Leitungswasser oder sterilisiertem Rheinwasser pathogene Keime zugesetzt, so daß auf den Kubikzentimeter bis 6000 Keime kamen. In mit Leitungswasser verdünntem Rheinwasser und Talsperrenwasser mit einer Keimzahl 3000 gelingt es, durch Chlorkalkzusatz von 1 : 1 000 000 innerhalb 2 Stunden die Keimzahl so weit herabzusetzen, wie man es bei anderen Reinigungsverfahren verlangt. Unverdünntes Rheinwasser mit Keimzahlen von 10 000—90 000 wurde durch Chlorkalk 1 : 300 000 innerhalb 2 Stunden genügend gereinigt. Die Prüfung der zweiten Frage, ob der Chlorkalk in den ver-

wandten Mengen für den menschlichen Organismus schädlich sei, ergab das Resultat, daß die Vortr. diese für ausgeschlossen halten, da das wirksame Chlor fast augenblicklich durch die im Speichel und Magensaft vorhandenen organischen Stoffe absorbiert wird. Auf diesen Grundlagen kommen die Vortr. zu einer Empfehlung des Chlorkalkverfahrens.

An diesen Vortrag schloß sich gemeinsam auch für den Vortrag S p i l l n e r eine Diskussion an, in welcher Prof. B r u h n s, Gelsenkirchen, folgendes ausführte: Er bespricht die Erfahrungen, die im Jahre 1911 bei der Verwendung des Chlorkalks zur Desinfektion von Wasserleitungen im Ruhrgebiet gemacht worden sind. Bei Verwendung von 1 g wirksamen Chlors zu 1 cbm Rheinwasser (natürlich filtrierte Flußwasser) war eine deutliche Desinfektionswirkung zu erzielen, doch trat nach mehrtägiger Benutzung im Versorgungsgebiet ein deutlicher Geschmack nach Chlor im Leitungswasser auf. Mehrfach waren die Klagen so stark, daß die Versuche abgebrochen werden mußten. Dieser Geschmack läßt sich in den meisten Fällen vermeiden, wenn nachträglich nach dem Chlorkalkzusatz noch Natriumthiosulfat dem Wasser zugefügt wird. Zweckmäßig nimmt man zwischen beiden Zusätzen ein Intervall von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde, da durch das Natriumthiosulfat die Desinfektionswirkung aufgehoben wird. An Thiosulfat sollen etwa eben so große Mengen wie Chlorkalk genommen werden. Das Verfahren ist an 15 verschiedenen Wasserwerken geprüft, an manchen nur einige Tage, an anderen Monate lang. Gelegentlich wurden 50—70 000 cbm pro Tag in dieser Weise behandelt, mit Ausnahme von zwei Versuchen war die Desinfektionswirkung eine dauernd durchaus befriedigende. In den beiden Ausnahmefällen war im Wasser verhältnismäßig viel organische Substanz und Eisen vorhanden. Die Vorzüge des Verfahrens sind leichte Anwendbarkeit und Billigkeit: die Kosten betragen etwa 0,1 bis 0,2 Pf pro cbm. Es ist damit wesentlich billiger als die bisher gebräuchlichen Sterilisationsverfahren. Ein Nachteil ist der gelegentlich auch durch Natriumsulfat nicht vollständig zu beseitigende Geschmack. Gesundheitliche Störungen sind nie aufgetreten, auch wenn monatelang von Hunderttausenden von Menschen das mit Chlorkalk versetzte Wasser getrunken wurde. Auch die Befürchtungen, daß durch den Chlorkalkzusatz Metallteile der Maschinen, Rohrleitungen usw. angegriffen werden sollten, hat sich nicht bestätigt. Das Verfahren ist kein für alle Fälle ungeeignetes Hilfsmittel für die Reinigung des Wassers, es hat nur für Ausnahmefälle seine Berechtigung, und zwar besonders da, wo vorübergehend und für kurze Zeit hohe Bakterienzahlen in einem sonst brauchbaren Trinkwasser auftreten, und wo die Verwendung anderer Sterilisationsmethoden unwirtschaftlich erscheint.

Müller, Graz: „Demonstrationen einer Schnellmethode der bakteriologischen Wasseruntersuchung.“

Dr. I. T i l l m a n n s, Frankfurt a. M.: „Über die Bestimmungsmethoden der Kohlensäure im Wasser.“ Freie Kohlensäure ist in fast allen natürlichen Wässern vorhanden, was in der Praxis des Tiefbaues und der Wasserversorgung Zerstörungen mit sich bringen kann. Der Vortr. unterscheidet außer der Gesamtkohlensäure, Bicarbonatkohlensäure und freien Kohlensäure noch den neuen Begriff der

aggressiven Kohlensäure. Er bespricht zunächst die Methoden für die Bestimmung der gesamten Kohlensäure, der Bicarbonatkohlensäure, der freien Kohlensäure, um dann zur aggressiven Kohlensäure zu kommen. Dieser Begriff ist wissenschaftlich begründet erst für den Angriff auf  $\text{CaCO}_3$ . Nach den Erfahrungen der Praktiker scheint jedoch auch zwischen Kalkaggressivität einerseits und Eisen- und Bleiaggressivität andererseits insofern eine Parallele zu bestehen, als in Frankfurt beobachtet wurde, daß ein gegen  $\text{CaCO}_3$  nicht angriffsfähiges Wasser auch kein Eisen und Blei mit Hilfe der Kohlensäure löste. Zwischen Erdalkalibicarbonaten, neutralen Erdalkalibicarbonaten und freier Kohlensäure existiert ein chemisches Gleichgewicht in der Weise, daß zu jedem Gehalt an Bicarbonat eine bestimmte Menge freier Kohlensäure im Wasser vorhanden sein muß. Wird diese Kohlensäure weggenommen, so ist das Bicarbonat nicht mehr existenzfähig. Es fällt neutrales Carbonat unter Entbindung von freier Kohlensäure aus. Vortr. hat in Gemeinschaft mit O. Heublein diese zu jedem Bicarbonatgehalte gehörige freie Kohlensäure durch den Versuch ermittelt und teilt seine Zahlen in Form einer Tabelle mit. Mit zunehmender Carbonathärte steigt die zugehörige freie  $\text{CO}_2$  rapid an. Diese zugehörige Kohlensäure kann also auf den Kalk keine aggressiven Eigenschaften besitzen; wenn sie weggenommen würde, würde der genau umgekehrte Prozeß vor sich gehen. Bestimmt man also in einem Wasser die freie und die gebundene Kohlensäure, so läßt sich mit Hilfe der im Vortrag selbst angegebenen Zahlen ohne weiteres der Teil der freien Kohlensäure ablösen, der aggressiv zu wirken vermag. Aus den Befunden des Vortr. ergibt sich ferner eine Reihe für die Praxis wichtiger Schlüsse, so daß jedes natürliche Wasser, das eine Carbonathärte besitzt, auch freie Kohlensäure enthalten muß, ferner, daß jedes bicarbonathaltige Wasser ohne freie Kohlensäure eine übersättigte Lösung darstellt, die mehr oder weniger unbeständig ist. Die Befunde geben weiter ein Mittel an die Hand, festzustellen, wie weit man bei Entsäuerungs- und Enteisungsanlagen die Kohlensäure entfernen darf, ohne daß Trübungen oder Wiederenteisung im Rohrnetz zu erwarten sind.

J. König, Münster i. W.: „Über die Reinigung städtischer Abwässer durch Landberieselung und nach dem biologischen Verfahren.“ Die Veranlassung zu diesen, in Gemeinschaft mit den Herren Lacour, Sutthoff und Thienemann ausgeführten Untersuchungen gab der Umstand, daß

Höhe	25 cm (unten)	55 cm	15 cm
Korngröße	60 cm	über 5 cm	10–40 mm

Nur die oberste 35 cm hohe Schicht von 1 bis 3 mm Korngröße muß öfters erneuert werden, während die weiteren nach unten folgenden Schichten jahrelang einer Erneuerung nicht bedurft haben.

Im Mittel von je 5 bzw. 4 verschiedenen Probenahmen ergaben sich für die wichtigsten Bestandteile folgende Werte in 1 Liter. (Siehe Tabelle S. 2010 oben.)

Diese Ergebnisse sind in mehrfacher Hinsicht lehrreich:

die Stadt Münster i. W. seit einigen Jahren zur Reinigung ihrer Abwässer ein mit vielen Schwierigkeiten hergestelltes, aber sonst günstig gelegenes Rieselfeld besitzt, während die benachbarte Stadt Unna für denselben Zweck seit 1904 nach dem System Dunbar eine biologische Reinigungsanlage eingerichtet hat, die von verschiedenen Seiten als gut wirksam bezeichnet worden ist.

Das Abwasser der Stadt Münster schließt sämtliche Abgänge aus den Häusern einschließlich Abortstoffen, aus den Ställen, gewerblichen Betrieben und auch das Regenwasser (bis 40 mm Höhe in 1 Stunde oder bis 112 l für 1 ha Entwässerungsfläche in der Sekunde) ein. Die gesamte jährliche Abwassermenge, die behufs Aufleitung auf das Rieselfeld durch ein Pumpwerk 6 m hoch gehoben wird, beträgt rund 4,5 Mill. Kubikmeter. Von den 95 000 Einwohnern sind zurzeit rund 80 000 an das Kanalnetz angeschlossen. Da der Wasserverbrauch für den Kopf und Tag 116 l oder im Jahre 42,5 cbm beträgt, so entfallen auf die Haus- und andere Abwässer rund 3,4 Mill. und auf sonstiges (Regenwasser usw.) Abwasser 1,1 Mill. Kubikmeter. Das Rieselfeld umfaßt 480 ha, wovon bis jetzt 380 ha aptiert sind. Die Felder der letzteren Fläche sind in mindestens 1,10 m Tiefe in Entfernungen von 4–8 m mit Saugdrains versehen und werden durchschnittlich je zehnmal und je nach der landw. Nutzung 5 bis 15 cm hoch mit Schmutzwasser überstaut. Auf 1 ha Rieselfläche entfallen daher jährlich die Abgänge von 210 Einwohnern oder 11 842 cbm Abwasser im ganzen.

In der biologischen Reinigungsanlage in Unna gelangt dagegen nur Hausabwasser, unter Ausschluß des Tage- oder Regenwassers, das für sich zu einem entfernt liegenden Bach abgeführt wird, zur Reinigung. Im ganzen sind 11 000 Einwohner, zwei Brauereien und der Schlachthof an das zur Reinigungsanlage führende Kanalnetz mit im ganzen 1000–1200 cbm für den Tag bzw. rund 400 000 Kubikmeter Abwasser für das Jahr, angeschlossen. Das Abwasser unterliegt erst einer Vorklärung und wird dann auf die Filterkörper geleitet, auf welchen es mittels durchlochter Rinnen verteilt wird. Es sind 11 Filterkörper von 1,45 m Tiefe und je 6–9 m Breite und 28 m Länge, also je 168–252 qm Oberfläche vorhanden, von denen durchschnittlich nur 9 im Betriebe sind, so daß durchschnittlich auf jeden Filterkörper täglich 111–133 cbm oder auf je 1 qm Filteroberfläche 600–725 l Abwasser zur Reinigung entfallen.

Die einzelnen Schichten der Filterkörper enthalten Koksstücke von folgenden Größen:

15 cm	35 cm	5 cm oben
3–7 mm	1–3 mm	Verteilungsvorrichtung

1. Das Rohwasser der Stadt Unna ist, weil es nur aus Hausabwässern besteht und kein Tageswasser einschließt, an organischen Stoffen, Gesamtstickstoff und Phosphorsäure naturgemäß reicher als das Rohwasser der Stadt Münster i. W. Durch die Vorbehandlung in Klärbecken erfährt das erstere Abwasser schon eine wesentliche Reinigung, besonders von Schwebestoffen. Auch das Abwasser der Stadt Münster wird im Sommer, um ein Verfilzen der Felder zu vermeiden, in Klärteichen tunlichst von Schwebestoffen befreit; indes werden letztere

Wasser	Schwebestoffe		Gelöste Stoffe		Gesamtposphorsäure	Kali	Kalk	Stickstoff			Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Sauerstoff nach Probenahme		Sauerstoff-zehrung
	organische	unorganische	organische	unorganische				Gesamtsalpeter-N	in Form von			sofort	nach 18 Stdn.	
									Ammoniak	Salpetersäure				
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	ccm	ccm	%	

## Ungereinigtes Abwasser.

1. Für Rieselfeld Münster	244,0	109,0	259,1	733,9	11,7	50,9	190,6	75,8	55,3	0,6	84,2	0	0	100
Biolog. { a) Rohwasser	508,2	89,0	304,0	672,0	18,1	46,5	128,5	91,2	45,0	0,6	124,2	0,58	0	100
Anlage { b) Vorgeklärtes	135,6	29,5	254,6	479,6	16,9	38,6	122,5	70,0	47,9	0,5	87,9	0,38	0	100

## Gereinigtes Wasser.

1) Von Rieselfeld Münster	3,8	1,5	173,5	554,5	0,4	23,3	155,5	13,0	4,7	14,5	19,7	5,6	5,0	10,7
2) Von biologischer Anlage	10,6	2,7	76,3	246,9	3,8	14,7	75,4	13,2	8,3	6,5	23,3	3,0	0,7	76,7

bei Regenwetter aufgewühlt und dem Rohwasser wieder beigemengt.

2. Die reinigende Wirkung durch Landberieselung und durch das biologische Verfahren ist ähnlich, indes naturgemäß durch Landberieselung stärker als bei letzterem Verfahren. Die Schwebestoffe

sind in beiden Fällen beinahe vollständig entfernt. Die anderen Stoffe haben in Prozenten der aufgeführten Mengen wie folgt abgenommen bzw. für Salpetersäurestickstoff zugenommen, wobei für die biologische Reinigung das vorbehandelte Wasser mit dem Filterabwasser verglichen ist:

	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Gesamt-Stickstoff	Ammoniak-Stickstoff	Salpetersäure-Stickstoff	Phosphorsäure	Kali
	%	%	%	%	%	%
1) Rieselfeld . . . . .	—76,6	—82,9	—91,5	+231,6	—96,6	—54,8
2) Biologische Anlage . . . . .	—73,5	—81,0	—83,3	+120,0	—77,5	—61,9

Die bessere Reinigung durch Landberieselung geht aber besonders aus der geringeren Sauerstoffzehrung des Abrieselwassers gegenüber der der biologischen Anlage hervor.

3. Von dem organischen und Ammoniakstickstoff sind, auf gleiches Volumen berechnet, auf dem Rieselfelde 19,1% in der biologischen Kläranlage nur 9,2% in Salpetersäure übergeführt. Von dem Gesamtstickstoff im Rohwasser erscheinen aber für je l l nur 36,1% beim Rieselfeld und 27,9% bei der biologischen Anlage im gereinigten Abwasser wieder. Da in beiden Fällen eher eine Verdunstung von Wasser, also eher eine Konzentration als eine Verdünnung durch fremdes (Grundwasser) angenommen werden kann, und eine Verdünnung durch Regen an Tagen der Probenahme nicht statthatte, so ist anzunehmen, daß ein großer Teil des in Salpetersäure übergeführten Stickstoffes durch Denitrifikation in freien gasförmigen Stickstoff übergegangen und als solcher entwichen ist. Auf den Rieselfeldern wird natürlich auch ein Teil des gebildeten Salpetersäurestickstoffs von den Kulturpflanzen, in den biologischen Filterkörpern von Bakterien und Würmern aufgenommen und in Protein zurückverwandelt; aber diese Menge kann nicht so groß sein, daß hierdurch der ganze Fehlbetrag im Abrieselwasser gedeckt wird, und wenn auch ein Teil des organischen Stickstoffs in beiden Fällen im Anfang mechanisch im Boden bzw. in den Filtern zurückgehalten wird, so unterliegt aber auch er der allmählichen Zersetzung und

müßte als Ammoniak oder Salpetersäure im gereinigten Abwasser sich wieder vorfinden.

4. Auffallend ist besonders die starke Abnahme der Mineralstoffe, selbst in den biologischen Filterkörpern. Bei der Reinigung durch Landberieselung läßt sich diese Abnahme außer durch Übergang in die Kulturpflanzen durch Ab- und Adsorption im Boden erklären, während in den Filterkörpern die Schleimhäute, Bakterien und Würmer die Bindung übernehmen müssen. Am vollkommensten wird die Phosphorsäure absorbiert. Die oberste Filterschicht ergab nach der Ausnutzung 76,47% Trockensubstanz und in letzterer:

Organische Stoffe	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Fett
%	%	%	%	%	%
24,68	1,14	1,26	0,46	2,67	2,50

Hiernach kommen auf 100 T. Phosphorsäure nur 90,5 T. Stickstoff, während das auf fließende Wasser auf 100 T. Phosphorsäure 414 T., das abfließende Wasser 347 T. Stickstoff enthält. Auch hieraus muß geschlossen werden, daß in den Filterkörpern ein nicht unerheblicher Teil des gebundenen Stickstoffs gasförmig entbunden wird.

5. Wenngleich die biologische Reinigung sich ähnlich wie die durch Berieselung auf Land verhält und erfolgreich genannt werden kann, so besteht doch in der wirtschaftlichen Ausnutzung des dungen Abwassers ein großer grundsätzlicher Unterschied. Auch hier liegt, wo Gelegenheit dazu gegeben ist, die Überlegenheit auf Seiten der Rieselfeld-

felder. Die Frage, ob die Reinigung auf biologischem Wege eine genügende ist, um einer Verunreinigung des Vorfluters vorzubeugen, hängt vorwiegend von der Art und Größe des letzteren ab.

Schluß der Sitzung 6 Uhr 30 Min. nachm.

#### 7. Abteilung:

#### Agrikulturchemie und Landwirtschaftliches Versuchswesen.

Dienstag, 17. Sept., vorm. 9 Uhr

Gemeinsame Sitzung mit Abt. 12: Botanik.

Sitzungsraum: Hörsaal des botanischen Institutes der Universität.

Vors.: Prof. Dr. W. Benecke.

Zahl der Teilnehmer: 43.

A. Wieler, Aachen: „Die Entkalkung des Bodens durch Hüttenrauch und ihre Wirkung auf die Vegetation“ mit Lichtbildern.

A. Wieler, Aachen: „Über den sauren Charakter der pflanzlichen Zellhäute und seine Beziehung zur Humusbildung.“ Nach den Untersuchungen von Baumann und Gully sind Mooreerde und Torf nicht deshalb sauer, weil durch die Zersetzung, welche die Pflanzensubstanz erfährt, sog. freie Humussäuren entstehen, sondern weil die pflanzliche Substanz, aus der sich der Torf bildet, an sich sauer ist und ungefähr in demselben Grade wie dieser. Der saure Charakter rührt auch nicht von Säuren her, sondern ist nur der Ausdruck für das Vorhandensein kolloidaler Substanzen, die instande sind, Salzlösungen zu zerlegen und die Basen zu absorbieren. Beim Torfmoos sind die Zellhäute selbst diese kolloidale Substanz oder enthalten Kolloide, welche aber nicht aus ihnen zu isolieren sind.

Hieraus folgt, was Baumann wohl streift, aber nicht weiter verfolgt hat, daß der gleiche Charakter allen pflanzlichen Zellhäuten anhaften muß, und daß ebenso wie beim Torf auch der Charakter aller Humusböden durch die Reaktion der Streu, aus der sie hervorgehen, bedingt sein muß. Der Vortr. hatte es unternommen, diese Frage für die höheren Pflanzen näher zu prüfen. Er bediente sich dazu der gleichen Methoden, die Baumann und Gully zum Nachweis der sauren Böden benutzt hatten. Für die qualitative Bestimmung wurde die Gullysche Jodprobe benutzt, wobei freies Jod ausgeschieden wird, wenn die pflanzliche Substanz sauer reagiert. Das ausgeschiedene Jod machte sich entweder schon durch eine gelbe bis braune Färbung der Flüssigkeit bemerkbar oder wurde durch Stärke nachgewiesen. Mit dieser Methode ließ sich zeigen, daß alle untersuchten pflanzlichen Substanzen sauer reagierten. Es wurden geprüft Nadeln der Fichte, frische grüne in getrocknetem Zustande, durch Hüttenrauch beschädigte Nadeln in getrocknetem Zustande, unzersetzte Nadeln vom Boden aus dem Clausthaler Rauchschadengebiet, Blätter der Buche, im Sommer gepflückte und getrocknete, im Winter vom Baum gepflückte und zwei Proben abgefallenes Laub, das bereits ein Jahr auf dem Boden zugebracht hatte, vertrocknete Blätter von amerikanischer Eiche und Roßkastanie, bald nach dem Blattfall aufgelesen, gesunde, vom Stock gepflückte Blätter des Weinstockes, Stengel und Blätter der gelben Lupine und des Hafers in getrocknetem Zustande, nachdem sie

rechtzeitig abgeerntet worden waren, ferner Werg vom Flachs, Verbandwatte und aus Nadelholz hergestellte Cellulose. Das meiste erwies sich als sehr sauer, das übrige wenigstens als stark sauer oder als sauer. Die Jodmethode gestattet in quantitativer Hinsicht nur eine Schätzung; zur genauen quantitativen Bestimmung wurde eine gleichfalls von Baumann und Gully empfohlene Methode benutzt. Es wurde die Substanz mit 10% essigsaurem Calcium behandelt und die freiwerdende Essigsäure titriert. Diese Methode ließ sich sehr gut anwenden für solche Stoffe, bei denen sich die Lösung nicht färbte. In den meisten Fällen, namentlich bei der Untersuchung von Blättern, färbte sich die Flüssigkeit so stark, daß es unmöglich war, zu titrieren; es mußten deshalb die Substanzen vorher ausgekocht werden. Aber auch in den Fällen, wo die Substanz erschöpfend mit Wasser ausgekocht worden war, erwies sich der Rückstand noch sauer, in den meisten Fällen sogar stark sauer. Man muß deshalb annehmen, daß auch bei diesem Untersuchungsmaterial von den Zellhäuten die saure Reaktion ausgeht, jedenfalls bleibt für das Werg, die Verbandwatte und die Nadelholzcellulose keine andere Annahme übrig. Die mit Wasser extrahierten Substanzen, unter denen sich sauer reagierende befanden, wie sich teils daraus ergab, daß sich die Acidität nach der Extraktion vermindert hatte, teils daraus, daß sich in dem Extrakte der saure Charakter nachweisen ließ, sind kolloidaler Natur, was in einem Falle durch Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens festgestellt wurde. Es ergibt sich aus den Untersuchungen, daß die Streu, ob es sich um den Abfall der Waldbäume oder die Ackergewächse handelt, immer sauer ist, und daß der saure Charakter der Böden von dieser Streu herrührt. Es muß von der übrigen Natur des Bodens abhängen, wenn der ursprüngliche saure Charakter verschwindet, wie in den Ackerböden. Freilich kann es gelegentlich auch hier vorkommen, daß der Boden sauer wird. Die endgültige Reaktion des Bodens dürfte in engster Beziehung zu seinem Kalkgehalt stehen. Diesem Umstande ist es vermutlich zuzuschreiben, daß die Böden, auf denen eine und dieselbe Baumart wächst, sehr ungleich sauer reagieren.

Solange angenommen werden mußte, daß in den sauer reagierenden Böden freie Säuren vorhanden wären, war es unverständlich, daß unter diesen Umständen die Bäume nicht nur lebensfähig blieben, sondern sogar vielfach üppig gediehen. Nach der neuen Auffassung von der Natur der Humusstoffe verliert die Erscheinung ihr Wunderbares. Die Böden sind an sich nicht sauer, sondern werden es nur in dem Augenblick, wo sie mit Salzlösungen in Berührung kommen. Solange der saure Boden die erforderlichen Nährstoffe in genügender Menge enthält, können die Bäume auch in ihm gedeihen.

Der saure Charakter der Streu ist unverkennbar von der größten Bedeutung für die Aufschließung des Bodens. Wenn die Streu durch Tiere zerkleinert und mit dem Boden gemischt wird, so absorbiert sie aus der Bodenlösung die Basen und macht die Säuren frei; diese können dann wieder neue Bodenteile in Lösung bringen, und so kann durch die absorbierende Eigenschaft der Streu eine leichte Aufschließung des Bodens erfolgen. Indem

die organische Masse die Basen absorbiert und sich damit gleichsam durchsetzt, werden auch für die Entwicklung der Bakterien im Boden und die Zersetzung der organischen Masse möglichst günstige Bedingungen geschaffen. Wo aber die Tätigkeit der Tierwelt aussetzt, wo keine Mischung der Streu mit dem Boden stattfindet, wo letztere als Trockenortf liegen bleibt, da büßt der Boden die guten Eigenschaften der absorbierenden Streu ein. Es kann unter der Torfdecke eine Auslaugung des Bodens stattfinden, da nun die Bedingungen zur Absorption der Basen fehlen, so daß sie in den Untergrund gespült werden. Derartige ausgelaugte Böden sind ja bekannt, am bekanntesten ist der Bleichsand unter der Heidedecke in der norddeutschen Tiefebene.

Dr. E. Schaffnit, Bromberg: „*Biologische Gesichtspunkte für die Samenprüfung.*“ Ein wesentliches Ergebnis der seit Jahren an dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Landwirtschaft in Bromberg ausgeführten Prüfungen von Sämereien, denen vorwiegend biologische Gesichtspunkte in Rücksicht auf die verflorenen Vegetationsperioden zugrunde gelegt wurden, ist, daß die seither übliche Keimprüfung des Saatgutes kein wahres Bild von der Leistungsfähigkeit eines Saatgutes liefert. Die übliche Keimprüfung ermittelt die Keimfähigkeit des Samens unter den bestmöglichen Bedingungen. Wenn nun die Keimfähigkeit 90—100% beträgt, so ist damit noch nicht gesagt, daß die Samen auch zu 100%, selbst wenn die günstigsten Vegetationsbedingungen vorhanden sind, auf dem Acker auflaufen. Hier hat der keimende Same ein bestimmtes Maß von Energie aufzuwenden, um aus der Erde (in der Regel je nach der Samenart aus einer Tiefe von 3—8 cm) an die Oberfläche zu dringen. Diese Fähigkeit, aus dem Boden aufzulaufen, bezeichnet der Vortr. als Triebkraft im Gegensatz zu dem Begriff Keimenergie, der seither gleichzeitig für die Schnelligkeit, mit der der Same keimt (nach einer bestimmten Anzahl von Tagen) und dem Auflaufen aus dem Boden angewendet wurde. Es wird zweckmäßig künftig geschieden zwischen Keimfähigkeit, Keimschnelligkeit und Triebkraft. Um nun den natürlichen Bedingungen, unter denen der Same sich entwickelt, Rechnung zu tragen und diese auch der Prüfung im Laboratorium zugrunde zu legen, bringt Referent den Samen nicht in Tonzellen oder Tellern auf Fließpapier oder auf Sand zur Auskeimung, sondern legt sie in mineralischen Medien in einer Tiefe aus, in die sie auch unter natürlichen Verhältnissen in den Boden gelangen, z. B. Cerealien 3 cm tief. Nach dieser Methode ergab die Prüfung von zahlreichen Proben ganz allgemein eine nicht unerheblich geringere Triebkraftzahl als die ermittelte Keimfähigkeit. Proben von 100% Keimfähigkeit hatten oft eine Triebkraft von 60 und weniger Prozenten. Auf eine tabellarische Übersicht folgen die Resultate einiger 100 Keim- und Triebkraftprüfungen von Cerealien, auf deren Einsicht im Original nach Drucklegung des Vortrags verwiesen werden muß.

Diese Erfahrungen geben jetzt eine Erklärung für das Versagen von Saatgut, das nach dem Laboratoriumsversuch bisher völlig einwandfrei erschien, bei der Aussaat auf dem Feld, wofür in vielen Fällen bisher eine Erklärung nicht gegeben werden

konnte. Als allgemeine Ursache dieses verschiedenartigen Verhaltens wurden physiologische Schwachzustände der nicht auflaufenden Körner festgestellt, und zwar bestätigte sich die Überlegung, daß diese in besonderem Maße in den kleinen Samen zum Ausdruck kommen müssen, durch Anstellung entsprechender Versuche. Kleine Samen derselben Art bzw. Sorte verfügen über ein geringeres Maß von Lebensenergie und sind je nach der Größe und Schwere mit erheblich geringeren Mengen von Reservestoffen ausgerüstet. Daraus ergibt sich als wichtige praktische Maßnahme die sorgfältige Herstellung und Sortierung des Saatgutes nach Korngröße und Schwere.

Wie verhält sich nun der nicht aus der Erde auflaufende Same, der sich in dem üblichen Keimbett doch als keimfähig erwiesen hat? Die Körner keimen wohl in den meisten Fällen aus, sie besitzen aber nicht die Fähigkeit, an die Bodenoberfläche zu dringen, sondern krümmen sich im Boden korkzieherartig hin und her, ohne an das Licht zu gelangen. Solche physiologischen Schwachzustände können verschiedenartige Ursachen haben. Bekannt ist seither durch Hiltners Beobachtungen der Einfluß des Fusariumbefalls; daneben kommt noch der Einfluß verschiedener anderer Mikroorganismen in Betracht. Als wesentliche Ursachen kommt fernerhin eine Reihe von anderen zum Teil inneren, in der Konstitution des Samens selbst begründeten, zum Teil verschiedenartigen, äußeren Faktoren in Betracht, so der Zustand der Notreife, in dem etwa das Saatgut geerntet wurde, wie dies im Jahre 1911 infolge der lange anhaltenden Trockenperiode der Fall war. Die gleichen Verkrüppelungserscheinungen der Keimpflänzchen wurden hervorgerufen durch Überbeizen mit Chemikalien (zu hohe Konzentration oder zu lange Einwirkung) wie sie zur Abtötung der dem Weizenkorn anhaftenden Steinbrandsporen (Kupfersulfat, Formalin) angewendet werden, oder durch Überhitzen bei der Bekämpfung des Flugbrandes des Weizens und der Gerste, wenn die kritische Temperatur nicht genau innegehalten wird. Auch infolge von Überkältung von Samen, wenn sie durch Quellung in dem Wasser aus dem Ruhezustand in einen labileren Zustand übergeführt wurden, oder bei Verwendung von gealtertem Saatgut treten die gleichen Schwachzustände ein, die Redner an einer Reihe von Lichtbildern demonstriert. Zum Schluß beschreibt der Vortr. eine Methode zur Prüfung der Samen im Laboratorium, die den natürlichen Verhältnissen vollkommen Rechnung trägt und ein klares Bild von der Entwicklungsfähigkeit auf dem Acker und dem Wert der Samen entwirft. Zur Erzielung einheitlicherer Resultate bei dem Triebkraftversuch bedarf es folgender konstanter Kulturbedingungen: 1. der gleichmäßigen und gleichartigen Beschaffenheit des Aussaatmediums, 2. einer bestimmten Aussaatiefe, 3. eines konstanten Wassergehalts des Aussaatmediums, 4. einer konstanten Temperatur. Als Aussaatmedium erwies sich am geeignetsten grober Ziegelgrieß, der durch Aussieben von dem pulverigen Anteil befreit ist. Vor der jedesmaligen Verwendung wird dieser im Autoklaven bei 150 Atmosphären 2 Stunden erhitzt, dann mit ca. 20% Wasser vermengt und in Hiltnersche Keimkästen bis zu dem gewünschten Abstand von der

obersten Markierung, so bei Getreide, das in der Regel ca. 3 cm tief gedrillt wird, bis 3 cm Abstand gefüllt. Dann erfolgt die Aussaat von je 100 Körnern pro Kasten und das Ausfüllen des Ziegelgießes bis zur obersten Markierung. Je 9 Kästen werden in einen Zinkuntersatz von 75 qcm Bodenfläche und 7 cm Höhe auf Ziegelsteine gestellt. Der Zinkuntersatz wird mit 1—1½ l Wasser beschickt und über die Kästen ein in das Wasser eintauchender Glaskasten von 50 × 50 qcm gestülpt. Durch das Bedecken der Keimkästen mit dem Glaskasten wird erreicht, daß der Wassergehalt, der dem Samen für die Auskeimung und Entwicklung zur Verfügung steht, bis zum Schluß annähernd konstant bleibt. Die Temperatur, bei der die Keimkästen gehalten werden, beträgt zweckmäßig 15°.

Prof. Dr. W e l m e r, Hannover: „Über Citronensäuregärung.“ Gewisse Pilzarten erzeugen in zuckerhaltigen Flüssigkeiten bis 50% Citronensäure, sofern man die entstehenden freien Säuren durch Kreide bindet. Dieser in den letzten Jahren von mehreren Forschern bearbeitete Prozeß wird zurzeit in verschiedener Weise erklärt; Vortr. zeigte an der Hand von Versuchszahlen, daß eine Beziehung zum Stickstoff der Gärflüssigkeit kaum existieren dürfte. Die Gärung hängt nicht mit einer etwaigen Stickstoffarmut zusammen, sie wird nicht vom Sauerstoff und der Stickstoffmenge, aber von der Form der Stickstoffverbindung beeinflusst. Demonstriert wurden Reinkulturen verschiedener derartiger Pilze, sowie einige Gärversuche. Im Anschluß daran gab Vortr. eine kurze Schilderung des sog. Amyloverfahrens, welches im Gärungsgewerbe anstatt des Malzes bestimmte Verzeuckerungspilze verwendet und insbesondere außerhalb Europas (Brasilien, Mexiko, Tonking usw.) in großem Maßstabe ausgeführt wird. Eine Reihe von Lichtbildern zeigte Pilze, Gärapparate und Inneres solcher Amylobrennereien, die mit 10—15 Gärgefäßen von je 1500 hl Inhalt arbeiten.

C. Correns, Münster: „Demonstration einiger Vererbsversuche“

#### 8. Abteilung:

##### Pharmazie und Pharmakognosie.

Sitzungsraum: Hörsaal der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts.

Montag, den 16. September, nachmittags 3 Uhr.

Vors.: G. Kassner, Münster i. W.

Zahl der Teilnehmer: 33.

Prof. K a s s n e r, Münster i. W.: „Über Sauerstoff und ein neues Verfahren zu seiner Herstellung auf chemischem Wege.“ Die Frage der Herstellung des Sauerstoffes und seiner Prüfung ist mehr und mehr auch für die Pharmazie von Bedeutung geworden, da wir dieses Gas in konzentrierterem Zustande, als es sich in der Luft findet, so vielfach in therapeutische Anwendung genommen sehen.

Bei Intoxikationen durch kohlenoxydhaltige Gase, wie Leuchtgas, Schlagwetter-Explosionsgase, bei Vergiftungen durch Wassergas, Generator- und ähnlich zusammengesetzte Industriegase, bei Einatmungen von Rauch- und Destillationsprodukten, bei Vergiftungen durch Morphinum, bei Wiederbelebung Halberstickter (Ertrunkener), in einer

großen Zahl von Krankheits- und Operationsfällen kann und wird Sauerstoff mit bestem Erfolge eingeatmet oder zum Teil auch injiziert, und es ist Errettung von sicherem Tode oft nur bei seiner Anwendung unter schnellster Applikation möglich.

Dem Arzt und Apotheker steht der Sauerstoff ja jetzt meistens durch den Handel in komprimiertem Zustande zur Verfügung, eingefüllt in handliche Stahlflaschen, welche mit zweckmäßigen Entnahmeverrichtungen und Reduzierventilen versehen sind und somit eine genaue Druckregulierung und Dosierung gestatten.

Auch für die Applikation gibt es hinreichende und erprobte Hilfsmittel, wie z. B. Atmungsmasken, Respirationsapparate usw., so daß hierüber nicht weiter zu sprechen ist.

Da nun der Sauerstoff auf verschiedene Weise und aus den verschiedensten Materialien hergestellt sein kann, sind auch mancherlei Verunreinigungen in ihm möglich und auch in der Praxis beobachtet worden.

So hat man in ihm gefunden: Kohlendioxyd, Wasserstoff, seltener Kohlenoxyd, Chlor, schweflige Säure, vor allem aber ein mehr oder weniger hoher Betrag von Stickstoff und Argon.

Vom pharmazeutisch-medizinischen Standpunkt muß man daher verlangen, daß der Sauerstoff durchaus frei sei von schädlichen Beimengungen, wie Chlor, schweflige Säure und Kohlenoxyd, sowie auch von Kohlensäure, und daß er einen möglichst hohen Betrag an Sauerstoff, d. h. also sehr wenig von den physiologisch unschädlichen, meist unvermeidlichen Beimengungen von Stickstoff und Argon enthalte.

Da auch für die Zwecke der Industrie, z. B. für die autogene Schweißung und das autogene Schneiden ein recht hoher Reinheitsgrad erwünscht ist, weil dieser unverhältnismäßig bessere Ergebnisse liefert als ein mehrere Prozente fremder Gase enthaltender Sauerstoff, so decken sich die Anforderungen seitens der Medizin und der Industrie so ziemlich; doch müssen von ersterer auch schon bloße Spuren von Chlor, Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefliger Säure zurückgewiesen werden, welche für die industrielle Anwendung nichts ausmachen würden.

Redner streifte hierbei kurz die Methoden zur Erkennung derartiger Verunreinigungen, um nun zur Besprechung der industriellen Herstellungsverfahren zu gelangen.

Man kann die Verfahren zur Herstellung des Sauerstoffes in zwei große Gruppen einteilen, in physikalische und in chemische Verfahren.

Unter die ersten sind zu zählen das Verfahren der elektrolytischen Wasserzersetzung, das der fraktionierten Destillation flüssiger Luft, zu den chemischen das B o u s s i n g a u l t s c h e, von den Gebrüdern B r i n verbesserte Barytverfahren, das von T e s s i é d u M o t a y herrührende Manganatverfahren, sowie das vom Vortr. seinerzeit aufgedeckte und ca. 2 Jahre im Betriebe gewesene Calciumplumbatverfahren.

Redner charakterisiert nun kurz das Wesen dieser Verfahren, um dann schließlich zu der Frage zu kommen, ob mit der so glänzenden Entwicklung der physikalischen Verfahren, wie wir sie heutigen Tages verschiedentlich wahrnehmen, zumal der auf

Luftverflüssigung beruhenden, das Endziel der Technik der Sauerstoffproduktion erreicht sei.

Erglaubt, diese Frage nun trotz der gewaltigen Erfolge der physikalischen Verfahren in der Gegenwart verneinen zu müssen, da der Wunsch und das Streben der Techniker dahin gehe, die bloße Mischung des Sauerstoffs mit dem Stickstoff, wie sie die atmosphärische Luft darstellt, mit derartig einfachen und geringe Energie erfordernden Hilfsmitteln zu entmischen, daß die Gesteungskosten des Sauerstoffs noch wesentlich geringere sind, als sie es heute trotz Lindes, Claudes u. a. genialer Verfahren und Systeme sein können.

Vortr. ist der Ansicht, daß die Lösung der Aufgabe mit Hilfe chemischer Verfahren möglich sei, in denen zwei aufeinander folgende reversible Reaktionen miteinander verknüpft sind, so daß die Wärmebindung der einen Reaktion und die Wärmeentwicklung der folgenden zusammen einen nennenswerten Wärmeverlust nicht bedingen, sobald man sie in einem geschlossenen System vor sich gehen läßt, und sobald man durch Wärmeakkumulatoren oder Rekuperatoren den Verlust an dieser Energieform auf ein bescheidenes Maß herabsetzt.

Unter diesem Gesichtspunkte studierte der Vortr. die zurzeit vorhandenen chemischen Verfahren und fand sie in der heutigen und bekannten Ausführungsweise noch nicht zweckentsprechend. Es wurden die Vorzüge und Fehler derselben hervorgehoben und bei letzteren besonders die Hemmungserscheinungen der Reaktionen besprochen, welche der fortgesetzten Wiederholung der Vorgänge ein Ziel zu setzen pflegen.

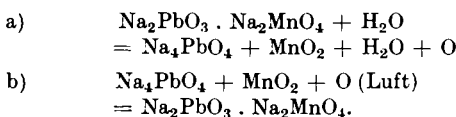
Unter den nach Redners Ansicht immer noch eine Zukunft versprechenden Verfahren wird dasjenige von Tessié du Motay in den Vordergrund gestellt, da die ungemein schnelle Aufnahme des Sauerstoffs, sowie die leichte Abgabe desselben durch strömenden Wasserdampf dafür sprechen.

Die Hilfsmittel für die Durchführung des Manganatprozesses sind bekanntlich höchst einfache, und der Kraftbedarf ist ein minimaler. Erforderlich sind ihm wesentlich ein hinreichender, wenn auch schwacher, durch Gebläse erzeugter Luftstrom von ca.  $\frac{1}{8}$  atm. Druck, sowie Wasserdampf, welcher als kostenloser Auspuffdampf zur Verwendung gelangen kann.

Freilich ist die Materie des Verfahrens von Tessié du Motay, das Natriummanganat, in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit nach den Erfahrungen des Vortr. nicht geeignet, da er beobachtet hat, daß sie bei fortgesetztem Gebrauch eine erhebliche Entmischung erfährt, welche durch Weichwerden der Masse bei der Reaktionstemperatur, sowie durch Verflüchtigung von Alkali bedingt ist.

Redner fand, daß sich diese Mängel wesentlich beseitigen lassen, wenn man zum Natriummanganat Alkalimetaplastat hinzusetzt, wodurch die Eigenschaften des ersteren außerordentlich gewinnen, zumal seine Beständigkeit bei höheren Temperaturen. Mischt man die beiden Stoffe in äquivalentem (molekularem) Verhältnis, so entsteht bei der Durchführung des Sauerstoffprozesses eine smaragdgrüne Verbindung der beiden Komponenten, welche vielleicht auch als feste Lösung des Manganats im Plumbat angesehen werden kann.

Der Mechanismus dieser neuen Materie im Sauerstoffprozeß ist dann kurz der, daß in der Phase der Sauerstoffabscheidung durch Wasserdampf Alkalihydrat entsteht, welches nach der den ursprünglichen Versuchen zugrunde liegenden Absicht des Redners sofort durch das Metaplastat zu Alkaliorthoplastat gebunden wird, worauf es in der Phase der Regenerierung mittels Luft wieder den Manganoxiden zu neuer Bildung von Alkalimanganat zur Verfügung gestellt wird usw. Kennzeichen hierfür wurden mitgeteilt. Der Prozeß läßt sich in abgekürzter Form (d. h. ohne Rücksicht auf das rasch entstehende und momentan wieder zerlegte Natriumhydrat) durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Das auf Verwendung dieser neuen Masse basierende Verfahren hat Prof. Kaßner „Plumb-oxan-Verfahren“ benannt. Die neue Masse wurde der Versammlung vorgezeigt und das Verfahren selbst unter Erörterung der Einzelheiten von dem Redner auf dem Experimentiertisch den Zuhörern vorgeführt.

An der Diskussion beteiligten sich: Ragnar Berg, Loschwitz b. Dresden; C. Mannich, Göttingen.

C. Mannich, Göttingen: „Über das Arbutin und seine Synthese“.

An der Diskussion beteiligten sich: Ragnar Berg, Loschwitz b. Dresden; H. Hildebrandt, Hohenlimburg.

Adolf Jolles, Wien: „Kleine Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung.“

#### I.

Eine empfindliche Probe zum Nachweis von Albumin im Harn.

Im Jahre 1896 hat Vortr. unter obigem Titel eine Methode publiziert, die sich in der Praxis bewährt hat. Auf Grund langjähriger Erfahrungen aber schlägt Jolles folgende Modifikation vor.

Im Reagens tritt an die Stelle der Bernstein-säure die billigere Citronensäure und der Chlornatriumgehalt ist zweckmäßig auf das Doppelte zu erhöhen.

Das Reagens hat nun also folgende Zusammensetzung:

Hydrarg. bichlor. corros. . . . .	10,00
Acidum citricum. . . . .	20,00
Natrium chloratum . . . . .	20,00
Aqua destillata . . . . .	500,00

Bei der Ausführung empfiehlt es sich häufig, statt der 2-Gläserprobe eine „3-Gläserprobe“ zu verwenden, weil man dann eher in der Lage ist, die durch die Essigsäure bedingten Trübungsnancen (Mucin, Nucleoalbumin usw.) sicher zu differenzieren.

Drei Epruvetten werden je mit ca. 5 ccm des filtrierten Harnes versetzt. In Epruvette I und II fügt man je 1 ccm verd. Essigsäure (Acidum aceticum dilutum des Arzneibuches, die 30%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  enthält), außerdem zu Epruvette I 5 ccm Eiweißreagens. Die Epruvetten II und III werden mit de-



stilliertem Wasser bis zu gleicher Höhe aufgefüllt wie I.

Man schüttelt alle drei Gläser durch und vergleicht sie gegen einen dunklen Hintergrund (schwarzen Karton oder dunkle Rückwand).

Stellt man nun III zwischen I und II, so ist ein Unterschied in der Trübungsnuance zwischen I und II wesentlich leichter zu erkennen. Man kann so quantitativ nicht bestimmbare Albuminmengen zuverlässig in geringe Spuren, Spuren und deutliche Spuren unterscheiden.

Bei Gegenwart von Albumin neben Eiter ist I stärker getrübt als II, doch empfiehlt es sich in diesem Falle, die quantitative Eiweißbestimmung anzusetzen.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch geringe Spuren von Mucin und Nucleoalbumin im Vergleich mit III leicht konstatieren.

Zur Differenzierung von Mucin und Nucleoalbumin ist es zweckmäßig, II mit destilliertem Wasser weiter zu verdünnen; eine Zunahme der Trübung weist auf Nucleoalbumin hin.

Alkalische Harnes sind vor Anstellung der Probe vorsichtig mit verd. Salpetersäure schwach anzusäuern.

Wie schon früher erwähnt, gibt jodhaltiger Harn einen Niederschlag von Quecksilberjodid, der sowohl in Alkohol, als im Überschuß des Reagenses löslich ist, infolgedessen wird durch die Anwesenheit von Jodverbindungen im Harn die Probe nicht beeinflusst.

Ein Gehalt des Harnes an Bromiden stört nicht. Die Reaktion läßt noch Albumin im Verhältnis 1:120 000 erkennen. Sie zeigt physiologische Spuren von Eiweiß nicht an und entspricht daher vollkommen den Zwecken der Praxis. —

## II.

Über den Nachweis von Glucuronsäure in diabetischen Harnen.

Zum Nachweis der gepaarten Glucuronsäure in diabetischen Harnen sind bei Ausführung des von C. Tollen's empfohlenen Verfahrens einige Vorsichtsmaßregeln erforderlich.

C. Tollen's hat selbst in einigen Fällen von Diabetes mellitus Glucuronsäure nicht nachweisen können und Votr. und andere haben ähnliche Beobachtungen gemacht. Nun gehört Dextrose zu jenen Substanzen, welche mit Naphthoresorcin reagieren, und es kann daher bei deren Gegenwart die Glucuronsäure dem Nachweis durch Naphthoresorcin entgehen. Der Vorschlag von Neuberger, einen ausreichend großen Überschuß an Naphthoresorcin anzuwenden, führt bei zuckerhaltigen Harnen nicht zum Ziele, weil die auftretenden Verfärbungen die charakteristische Reaktion nicht erkennen lassen. Nach Versuchen des Votr. kann man auch bei Gegenwart von Dextrose in Harnen Glucuronsäure nachweisen, wenn man den gesamten aus 200 ccm Harn gewonnenen Bleiessigniederschlag drei- bis viermal mit je ca. 400 ccm Wasser dekantiert und hierauf mit dem Niederschlage nach der Vorschrift von Tollen's verfährt. Mit Rücksicht auf die Bedeutung des Vorkommens von Glucuronsäure in diabetischen Harnen schlägt Jolles zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Tollen'schen Reaktion folgendes Verfahren vor:

200—400 ccm Harn werden mit Bleiacetat so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert die klare, über dem Niederschlag stehende Lösung (1. Filtrat) und dekantiert drei- bis viermal mit je 400 ccm Wasser. Das erste Filtrat wird mit Bleiessig so lange versetzt, bis kein Niederschlag entsteht. Man läßt absetzen, filtriert und dekantiert den Niederschlag ebenso drei- bis viermal, wie oben angegeben. —

Beide Niederschläge werden in einem Becherglase vereinigt, mit wenig Wasser gut verrührt, auf etwa 60—70° erwärmt und Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis alles Blei als Sulfid gefällt ist. Das Bleisulfid wird abfiltriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ca. 20 ccm eingengt. Man läßt erkalten und führt mit 5 ccm dieser Lösung, entsprechend 50—100 ccm des ursprünglichen Harnes, die C. Tollen'sche Reaktion mit Naphthoresorcin aus.

## III.

Über den Nachweis von Lävulose bei Gegenwart von Dextrose im Harn.

Von den zahlreichen Modifikationen der Seliwanoff'schen Reaktion hat sich die von Königsfeld am besten bewährt. Die Konzentration darf nicht mehr als 12—12,5% HCl betragen, die Reaktion — Rotfärbung, Trübung und Niederschlag — muß nach 20—30 Sekunden langem Kochen eintreten sein. —

Auch die vom Votr. modifizierte Jhl-Pechmann'sche Reaktion gestattet, 0,1% Lävulose neben 4—5% Dextrose in folgender Ausführung nachzuweisen.

1 ccm des zehnfach verd. Harnes versetzt man mit 8—10 Tropfen einer 20%igen alkoholischen Diphenylaminlösung und ca. 1 ccm konz. Salzsäure und erhitzt die Probe ca. 50 Sekunden, und zwar von dem Momente an gerechnet, wo das Glas in die Flamme gebracht wird. Bei Beginn des Siedens bringt man die Epruvette an den Rand der Flamme und erhält so den Inhalt im Kochen.

Sowohl beim Arbeiten nach Seliwanoff als auch nach Jhl-Pechmann ist es aber angezeigt, einen Normalharn mit dem gleichen Dextrosegehalt, der nach beiden Methoden behandelt wurde, zum Vergleich heranzuziehen, wenn man 0,1% Lävulose mit Sicherheit nachweisen will.

Die große Mannigfaltigkeit der jetzt verwendeten Medikamente macht es notwendig, daß man zum Nachweis pathologischer Bestandteile im Harn über mehrere einwandfreie Proben verfügt. Der Votr. illustriert dies durch folgendes Beispiel:

Ein Harn zeigte Linksdrehung und gab positive Phenylhydrazinprobe und positive Seliwanoff'sche Reaktion; dagegen fiel die Jhl-Pechmann'sche Reaktion negativ aus, und auch die Gärungsprobe lieferte ein negatives Resultat. Es zeigte sich, daß der Patient durch drei Wochen Validol (eine Verbindung von Menthol mit Valeriansäure) eingenommen hatte, was den positiven Ausfall der Phenylhydrazinprobe und die Linksdrehung erklärt. Die Anwesenheit der gepaarten Glucuronsäure könnte auch den positiven Ausfall der Seliwanoff'schen Reaktion begreiflich erscheinen lassen. Steht doch die Glucuronsäure der Dextrose chemisch sehr nahe, und Dex-

trose liefert bekanntlich bei längerem Kochen mit Salzsäure und Resorcin eine Rotfärbung. —

## IV.

## Über das Azotometer Jolles-Göckel.

Vortr. demonstrierte den im mehrjährigen Gebrauche erprobten Apparat zur Bestimmung von Harnstoff, Harnsäure und Purinbasen im Harn nach seinen Methoden und besprach seine Anwendung auf Grund der inzwischen gemachten Erfahrungen.

Das Niveaurohr ist vor Staub durch einen Stopfen geschützt, der bei der Messung abzunehmen ist. Der am Entwicklungsgefäß befindliche Glashahn dient zum Druckausgleich beim Einfließen der Bromlauge. Die Einstellung der Flüssigkeit im Niveau- und Meßrohr auf gleiches Niveau wird durch ein am Stativ verschiebbares Lineal erleichtert. Bedingung für genaue Resultate ist, daß die Temperatur im Entwicklungsgefäß vor und nach der Bestimmung die gleiche ist. —

Der Apparat bewährt sich auch als Ersatz des Nitrometers, ferner zu Kohlensäurebestimmungen u. dgl.

An der Diskussion beteiligten sich: E. Laves, Hannover; Ragnar Berg, Loschwitz b. Dresden; H. Hildebrandt, Hohenlimburg; G. Kassner, Münster.

Dienstag, den 17. Sept., vorm. 9 Uhr 15 Min.

Sitzungsraum: Johannisstraße 7.

Vors.: Prof. Dr. C. Mannich, Göttingen.

Zahl der Teilnehmer: 15.

C. Niederstadt, Hamburg: „Über Candelilla Wachs“.

Vortr. hat über diesen Gegenstand bereits in Chem.-Ztg. **35**, 1190 (1911) berichtet. Es sei daher auf das Ref. diese Z. **25**, 601 (1912) verwiesen.

An der Diskussion beteiligten sich: W. Lenz, Berlin-Steglitz; G. Kassner, Münster i. W., W. Lenz, Berlin-Steglitz; C. Mannich, Göttingen.

Dr. Niederstadt, Hamburg: „Über Bananen.“ Nach Bemühungen der Amerikanischen Fruit Co. ist die Einfuhr von Bananen nach den Vereinigten Staaten in dem Maße gestiegen, daß solche als Volksnahrungsmittel anzusprechen sind. Ähnliche Bestrebungen sind in Hamburger seemännischen Kreisen angeregt worden und gehen durch die Hamburg-Amerika-Linie in Verwirklichung. Eine mit ihrer Unterstützung begründete Westindische Plantagengesellschaft wird den Anbau in großen Plantagen in die Hand nehmen. Es soll wöchentlich ein Dampfer uns die Bananen zuführen. Die Schiffsräume dieser Dampfer sind in Kammern eingeteilt und mit einer Kälteanlage versehen, um die Temperatur auf 11° halten zu können. Nach der Anpflanzung der Bananen in sumpfigen Gegenden des Urwaldes reifen innerhalb 10 Monaten die Früchte zum Transport heran. Die Büsche haben ein Wachstum bis zu hohen Bäumen erreicht und behalten eine 25jährige Ausbeutungsfähigkeit, also langjährige Ertragsmöglichkeit. Auf den kanarischen Inseln bleiben die Kulturen niedriger, die An-

pflanzungen zeigen das Aussehen von jungen Obstbaumkulturen.

## Übersicht über den Export von Bananen aus den Hauptproduktionsländern.

	Bushel
Jamaika 1910 . . . . .	14 095 191
Kanarische Inseln 1910 . . . . . ca.	3 000 000
Cuba 1910 . . . . .	1 500 000
Costa-Rica 1910 . . . . .	9 097 285
Guatemala und Britisch-Honduras 1909	1 155 573
Columbien 1910. . . . .	4 370 833
Panama 1910. . . . . ca.	4 000 000
Honduras 1910 . . . . .	3 500 000
Nicaragua 1910 . . . . . ca.	1 500 000
Niederl. Guyana 1910 . . . . . ca.	600 000
Mexiko 1910 . . . . . ca.	1 000 000
Zusammen	43 818 882

In dieser Aufstellung figurieren nur die Länder, die nach den Vereinigten Staaten und nach Europa exportieren. Es werden außerdem große Mengen von Bananen für den Lokalbedarf produziert. Auch findet unter den einzelnen Ländern Südamerikas und Australien ein ganz bedeutender Handel mit Bananen statt. Ebenso sind die Hawai- und Fidschinseln ganz bedeutende Produzenten von Bananen.

Eingeführt wurden folgende Mengen:

	Bushel
Ver. Staaten von Nordamerika 1911 ca.	47 000 000
England 1911 . . . . . ca.	7 000 000
Deutschland 1911 (im Werte von 7,60 Mill. Mark) . . . . .	1 500 000
Frankreich 1911 . . . . .	750 000
Zusammen	56 250 000

Im chemischen Institut des Vortr. wurden zwei Bananen untersucht mit folgendem Resultate:

von Jamaica

Grüne Bananen:	Gelbe Bananen:
Gewicht 107 g	Gewicht 125 g
Schale 34,1 g	Schale 32,4 g
EBbares 72,9 g = 68,13%	EBbares 92,6 = 73,6%

Zusammensetzung:	Zusammensetzung:
72,16 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O . . . . . 71,93%
0,94 Rohfaser	Rohfaser . . . 0,00%
5,22 Stärke	Stärke . . . . . 6,24%
1,35 Stickstoff (Protein)	Stickstoffsubst. 1,55%
0,27 fr. Äpfelsäure	Fr. Äpfelsäure 0,24%
1,01 Asche	Holzfasern . . . 1,20%
0,11 Fett	Asche . . . . . 0,92%
11,68 Rohrzucker	Fett . . . . . 0,17%
7,26 Frucht-Traubenzucker	Rohrzucker . . 10,49%
	Frucht- u. Traubenzucker . . 7,26%
100,00	100,00%

Die Jamaicabananen sind erst in den letzten Jahren eingeführt, doch erfreuen sie sich bereits infolge ihrer Nahrhaftigkeit und Bekömmlichkeit einer großen Beliebtheit beim Publikum.

An der Diskussion beteiligten sich: W. Lenz, Berlin-Steglitz; E. Caves, Hannover; Busch, Essen-R.

Aus den Sitzungen anderer Abteilungen der Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

### 3. Abteilung:

#### Physik.

(Gemeinschaftlich mit der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.)

Dr. H. Lehmann: „*Das Lumineszenzmikroskop.*“ Auf den früheren Naturforscherversammlungen in Königsberg und in Karlsruhe hatte der Votr. von ihm konstruierte Apparate demonstriert; das UV-Filter und die UV-Filterlampe, welche zur Bestrahlung von Substanzen mit intensivem und reinem ultraviolettem Licht dienen. Diese für die Augen unsichtbaren kurzwelligen Lichtstrahlen haben bekanntlich die Eigenschaft, in den meisten Körpern, die sie treffen, sichtbares Licht zu erzeugen, d. h. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zu erregen, welche Erscheinungen man mit dem Sammel Ausdruck Lumineszenz bezeichnet. Das hierbei erregte sichtbare Licht nun ist für jeden Körper bezüglich seiner Wellenlänge oder Farbe charakteristisch, und auf dieser Tatsache hat der Votr. seine „Lumineszenzanalyse“ begründet. Diese neue Art der Analyse stellt also ein sehr einfaches Verfahren zur Erkennung der chemischen Beschaffenheit der Substanzen dar. Durch einfaches Bestrahlen der Körper mit der UV-Filterlampe und Beobachtung ihrer Fluoreszenz lassen sich Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung, den Reinheitsgrad usw. der Körper ziehen. Dieses Verfahren hat sich bisher auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaft und Technik bewährt.

Neuerdings hat nun der Votr. die UV-Filterlampe mit einem besonders hierzu geeigneten Mikroskop kombiniert, welches von der Firma Carl Zeiß, Jena, unter dem Namen Lumineszenzmikroskop hergestellt wird. Die mikroskopischen Präparate werden hierbei durch einen Kondensator aus Quarz mit den kurzwelligen unsichtbaren Strahlen beleuchtet und auf diese Weise zu außerordentlich starker Fluoreszenz gebracht. Das durch Bestrahlung mit kurzwelligem Lichte selbstleuchtend gemachte Objekt wird mit einem gewöhnlichen Mikroskop beobachtet. Der wichtigste Teil der ganzen Vorrichtung besteht aber in dem „Deckgläschen“. Dieses Deckgläschen hat nämlich drei Bedingungen zu erfüllen:

Erstens muß es die ultravioletten Strahlen vollkommen absorbieren. Wäre das nicht der Fall, so würden die Linsen des Mikroskopobjektivs und Okulars unter dem Einfluß der kurzwelligen Strahlen mehr oder weniger stark fluorescieren und das Bild verschleiern. Aber selbst wenn man die Linsen des Mikroskopes aus Material herstellen würde, z. B. aus Quarz, das nicht fluoresciert, so würde das kurzwellige Licht die Augennedien, die Linse und Glaskörper, zu starker Fluoreszenz erregen und Blendungerscheinungen verursachen. Letzteres tritt übrigens auch dann noch ziemlich stark ein, wenn man ein gewöhnliches Mikroskop mit Glaslinsen ohne das obengenannte Deckglas benutzt, da das gewöhnliche Glas nicht alles ultraviolette Licht absorbiert. Würde man ohne das genannte Deckglas länger beobachten, so würde das kurzwellige Licht

außerdem wohl auch Störungen in der Netzhaut verursachen, da ultraviolettes Licht von großer Intensität zur Anwendung kommt.

Zweitens muß das Deckglas alles sichtbare Licht durchlassen, denn sonst würde ja das in sichtbarem Licht leuchtende Präparat unsichtbar sein oder nicht in den richtigen Farben erscheinen.

Schließlich darf das Deckglas nicht selbst fluorescieren, weil sonst das Bild verschleiert wird. Alle diese drei Bedingungen werden durch das Deckglas des neuen Mikroskops streng erfüllt, so daß die bisweilen in den wundervollsten Farben leuchtenden Objekte auf vollkommen dunklem Untergrunde erscheinen.

Das Lumineszenzmikroskop läßt sich ebenfalls auf vielen Gebieten der Naturwissenschaft und Technik anwenden. Vt. untersuchte z. B. damit Dünnschliffe von Mineralien, Schnitte durch Pflanzenteile, lebende Infusorien und kleine Pflanzen, wie Algen usw., ferner verschiedentliche Chemikalien. Selbst in den reinsten chemischen Präparaten lassen sich häufig im Lumineszenzmikroskop noch geringe Spuren von Verunreinigungen sicher nachweisen.

Um die wundervollen Farbenwirkungen, die an vielen Präparaten im Lumineszenzmikroskop sichtbar werden, demonstrieren zu können, hatte der Votr. mit der mikrophotographischen Vertikalcamera des Zeißwerkes, die einfach an das Lumineszenzmikroskop angesetzt werden kann, einige Aufnahmen in natürlichen Farben auf Lumière-Autochromplatten hergestellt, die nun während des Vortrages im Lichtbild gezeigt wurden.

### 4. Abteilung:

#### Angewandte Mathematik und Physik, einschl. Instrumentenkunde, Ingenieurwesen und Elektrotechnik.

Dr. M. von Pirani: „*Das Tantalmetall und seine Verwertung in Industrie und Wissenschaft.*“ Der Votr. ging zunächst auf die Geschichte des Tantals ein, welches im Jahre 1802 zunächst von *Eckberg* als schwarzes, in Säure lösliches Pulver dargestellt wurde, und das im Jahre 1903 von Dr. v. *Boltz* zum ersten Male in chemisch reiner Form gewonnen und durch Schmelzen im luftleeren Raum in ein zähes, zu den feinsten Drähten ausziehbares Metall verwandelt wurde. Die Angaben über die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Tantals wurden auf Grund neuerer Untersuchungen revidiert. Der Schmelzpunkt ist  $2770^{\circ}$ , wenn Gold zu  $1064$ , Platin zu  $1755^{\circ}$  angenommen wird; das Atomgewicht  $181,1$ , der spezifische Widerstand  $0,146$ ; der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes, der fast bis zum Schmelzpunkt hin untersucht ist, ergibt sich zwischen  $0$  und  $1000^{\circ}$  zu  $0,33\%$  pro Grad. Die genugsam bekannte Verwendung des Tantals in der Glühlampenindustrie und die Fabrikationsmethode der Tantallampen wurde kurz besprochen und dabei erwähnt, daß von  $1905$ — $1912$  in der ganzen Welt ca.  $150$  Millionen Tantallampen verbraucht worden sind. Es wurde dann auf Tantalinstrumente für zahnärztliche und chirurgische Zwecke eingegangen, welche eine große Wichtigkeit in der medizinischen Praxis erlangt haben. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß das Tantal nicht rostet, von Säuren nicht angegriffen wird und in den Flammen bei

mäßiger Rotglut sterilisiert werden kann, also in vieler Beziehung ein vollwertiger Ersatz für das viel teurere Platiniridium ist; auch an Härte und Elastizität ist es diesem überlegen. Der Zahnarzt verwendet Tantal in Form von Füll-, Polier- und Bearbeitungsinstrumenten für Silicatzemente, ferner als naturharte Separierscheiben, die ohne Schleifpulver verwendet werden können, als Wurzelkanalbohrer usw. In der Chirurgie bewährt sich Tantal z. B. für nahtlos gezogene Injektionskanülen, die in Durchmessern von 0,4—3 mm hergestellt werden, für Fremdkörperinstrumente (in der Augenheilkunde), Impfspatel usw. Auch auf anderen Gebieten der Industrie und Wissenschaft sind die Eigenschaften des Tantals mit Vorteil ausgenutzt worden, so in seiner Verwendung für nicht rostende Schreibfedern, chemisch unangreifbare Pinzetten, antimagnetische Uhrfedern, Grammophonstifte, Kochschalen für chemische Zwecke und endlich für unveränderliche Normalgewichte.

Ingenieur Uhlig, Berlin: „*Kinematographische Aufnahmen aus dem Gebiete der Technik.*“ Je mehr die Zahl der kinematographischen Theater wächst, desto lebhafter werden die Klagen, daß die Vorführungen, welche sie dem Publikum bieten, überwiegend ohne jeden erzieherischen oder bildnerischen Wert sind. Die Kinematographie als solche ist hieran nicht schuld, das haben in neuerer Zeit u. a. die Siemens-Schuckert Werke bewiesen, indem sie kinematographische Aufnahmen in ihren eigenen Fabriken und in anderen, von ihnen elektrisch ausgerüsteten Betrieben haben machen lassen, welche die Vorgänge aus der Technik in bisher unerreichter Vollkommenheit wiedergeben. Die ersten dieser Films wurden auf der vorjährigen Ausstellung in Turin vorgeführt und haben das lebhafteste Interesse der Ausstellungsbesucher erweckt. Später wurden die Kinobilder von den Siemens-Schuckertwerken in Berlin und anderen Städten unentgeltlich vor den Schülern der oberen Klassen der höheren Schulen, sowie in Vereinen vorgeführt, und überall wurde anerkannt, welch großer bildender Wert in den Bildern steckt. Es ist daher dankbar anzuerkennen, daß der zuständige Ausschuß für die 84. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte die Siemens-Schuckertwerke veranlaßt hat, die kinematographischen Aufnahmen aus der Technik während der Tagung in Münster vorzuführen, um so den Teilnehmern an der Versammlung Gelegenheit zu geben, sich selbst ein Urteil darüber zu bilden, wie lehrreich die Wiedergabe derartiger Kinaufnahmen ist, und ein wie wertvolles Mittel in ihnen für den Unterricht in den Schulen steckt, damit sie aus dieser Erkenntnis heraus zur Förderung der Bestrebungen kommen, die sich die Einführung der Kinematographie in den Schulen zum Ziel gesetzt haben. Die Vorführung vor der 84. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte fand am 18./9. vormittags 11 Uhr im Tonbildtheater, Ludgeristraße 28a, statt. Die für technische Films unerläßlichen Erläuterungen gab Herr Ingenieur Uhlig von den Siemens-Schuckertwerken. In lebendiger Bilderfolge zogen hier die aus technischen Betrieben entnommenen Kinobilder an den Zuschauern vorüber, die hierdurch Gelegenheit hatten, in klarer und verständlicher Weise zu sehen, wie die Metallfadenlampen in dem Glühlampen-

werk der Siemens & Halske-A.-G. entstehen, und wie im Kabelwerk der Siemens-Schuckertwerke die Starkstromkabel, welche den elektrischen Strom in der Erde fortleiten, hergestellt werden. Einige andere der Bilder führten in das Gebiet der mechanischen Technologie, um die Verhüttung des Eisens und dessen weitere Verarbeitung zu zeigen. In den Hafenanlagen zu Walsum am Rhein werden die zu Schiff ankommenden Eisenerze in Spezialwagen geladen, um von hier aus auf dem Schienenwege direkt nach den Hochöfen der Gutehoffnungshütte befördert zu werden, in denen die Gewinnung des Roh Eisens aus dem Eisenerz vor sich geht. Ein weiterer Film zeigte die Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Roheisen, und zwar in einem Siemens-Martin- und einem Thomaswerk der Phönix-A.-G. in anschaulichster Weise von den einzelnen Beschickungsvorgängen bis zum Gießen von Stahlblöcken, die schließlich im elektrischen Umkehrblockwalzwerk zu Riegeln ausgewalzt werden. Ohne von Rauch, Staub, Hitze und Lärm belästigt zu werden, haben die Zuschauer so diesen wesentlichen Teil des Eisenhüttenprozesses kennen gelernt. Eine weitere Reihe von Kinobildern zeigte die Verwendung von Hilfsmaschinen bei der Gewinnung von Rohprodukten. Wir sahen elektrisch angetriebene Stoßbohrmaschinen in einem Steinbruch in Sperenberg in der Mark arbeiten, mit denen die Löcher gebohrt werden, in die der Sprengstoff eingeführt wird, nach dessen Zündung mächtige Felsstücke von der Steinwand herabstürzen, die dann zur weiteren Bearbeitung fortgebracht werden. Ein weiterer Film führte uns in das Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke, wo die elektrischen Entladungen an einem Blitzableiter und andere interessante Hochspannungserscheinungen gezeigt wurden. Es würde zu weit führen, die einzelnen Bilder eingehender zu behandeln; sie alle sind geeignet, in anschaulichster Weise das Verständnis für die oft Staunen erregenden technischen Vorgänge zu fördern und dadurch das Interesse für die Technik namentlich bei der Jugend zum Nutzen unserer Industrie hervorzuheben.

#### 11. Abteilung:

##### Mineralogie, Geologie und Palaeontologie.

Prof. Dr. R. Marc, Jena: „*Über die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie.*“ Es werden zunächst die allgemeinen Begriffe, wie sie in dem Aufsatz Anwendung finden werden, definiert. Als kolloide Systeme sollen alle die Systeme angesehen werden, bei denen infolge ihres hochdispersen Zustandes die spezifischen Oberflächeneigenschaften über die chemischen Eigenschaften überwiegen. Kolloidchemische Vorgänge sind danach solche, bei denen nur die Oberflächenenergie, nicht die chemische Energie eine Änderung erfährt.

Die wichtigste Reaktion der Grenzfläche ist die Adsorption. Bedeutung der Adsorption für den Krystallisationsvorgang; Einfluß der Adsorption von Fremdstoffen auf den Habitus und die Wachstumsgeschwindigkeit von Krystallen. Die Wechselwirkung zwischen krystallinischen und kolloiden Stoffen wird des weiteren an den Versuchen Schades und denen Liesegangs besprochen. Die ersteren geben uns eine mögliche Erklärung für die Entstehung der Rogen- und Erbsensteine, die

letzteren für die Bildung der eigenartigen Struktur-bilder im Opal und Achat. Der Begriff des Geles. Die schaumartige Struktur der lyophilen Gele. Das Wasser in den Gelen ist teils eingeschlossen, teils an den Schaumwänden adsorbiert. Dadurch erklären sich die eigenartigen Verhältnisse bei der Entwässerung von Gelen. Mit dieser Struktur hängt auch die Diffusion in Gelen zusammen, durch die sich nach den Versuchen Liesegang's manche eigenartige Mineralbildung, z. B. die Lemniskatenform der Imatrasteine erklären lassen. Die Bedeutung der Adsorptionsverbindung. Darunter wird die Eigenschaft verstanden, Stoffe zwar oberflächlich, aber nicht umkehrbar wie bei der gewöhnlichen Adsorption zu binden. Diese Adsorptionsverbindung dürfte in der mineralischen Natur namentlich bei vielen kolloiden Mineralien wie z. B. den Verwitterungssilicaten in Tonen eine erhebliche Rolle spielen. Zum Schluß wird noch mit einigen Worten auf die Eigenschaft der Plastizität von Mineralien eingegangen.

Prof. Dr. Th. Wegner, „Der geologische Aufbau Westfalens.“ Der Vortr. sprach über den geologischen Aufbau Westfalens, insbesondere über die Gebiete des Teutoburger Waldes und des Sauerlandes, die auf sechstägigen geologischen Exkursionen im Anschluß an die Tagung unter seiner Führung studiert werden. Wegner erläuterte hierbei das geologische Querprofil durch Westfalen, das in natürlichen, aus den verschiedenen Gebieten Westfalens stammenden Gesteinen (250 Arten) im Laufe des letzten Jahres im geologischen Museum der Westfälischen Wilhelms-Universität aufgebaut wurde. Das 26 m lange Profil verläuft von Altena im Sauerland durch das westfälische Steinkohlengebirge, das Münsterland, den Teutoburger Wald und das Wiehengebirge bis zu den Stemmer Bergen im südöstlichen Hannover. Es erläuterte in außerordentlich instruktiver Weise die geologischen Verhältnisse der an nutzbaren Mineralien (Kohlen und Erzen) so überaus reichen Provinz Westfalen und wird in naturwissenschaftlichen Kreisen gewiß allgemeines Interesse erregen.

M. Ditttrich: „Über Bestimmung des Wassers in Mineralien und Gesteinen.“ Vt. änderte die auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe beschriebene Methode zur Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Silicaten — Erhitzen der in einem Platinschiffchen befindlichen Substanz in einem Quarzglasrohr — dahin ab, daß er zur Erhitzung statt des Gasgebläses einen elektrischen Widerstandsofen von Heraeus verwendete. Dadurch gelang es, wesentlich höhere und gleichmäßigere Temperaturen, bis 1250° und darüber, zu erzielen, wobei die Resultate der Wasser- und Kohlensäurebestimmung den auf anderen Wegen erhaltenen vollkommen entsprechen. Bei diesen hohen Temperaturen leiden aber die Quarzglasröhren sehr und werden, unter Übergang in Tridymit, bald brüchig; da ein öfteres Ersetzen der schadhaft gewordenen Stellen auf die Dauer ziemlich teuer ist, wurde statt des Quarzglasrohres ein solches aus Platin-Iridium verwendet, mit welchem sehr gute Erfahrungen gemacht wurden. Derartige Röhren sind zwar ziemlich teuer (ca. 60 g Pt-Ir), behalten aber dauernd ihren Wert und brauchen so gut wie keine Reparaturen.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung kann ermittelt werden, ob das in Mineralien enthaltene Wasser auf einmal oder in verschiedenen Anteilen abgegeben wird, und bei welchen Temperaturen dies geschieht; diese Feststellungen dürften für die Kenntnis der Konstitution mancher Mineralien von Wichtigkeit sein.

K. Endell, Berlin: „Über die Umwandlungen der Kieselsäure bei höheren Temperaturen.“ Nach kurzem Hinweis auf die bisher vorliegenden Kenntnisse von den Zustandsänderungen des Systems  $\text{SiO}_2$  berichtet der Vortr. über seine gemeinsam mit R. Riecke ausgeführten neuen Untersuchungen. Da die sehr langwierigen Arbeiten zurzeit noch nicht abgeschlossen sind, können nur einige Ergebnisse mitgeteilt werden.

I. Die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit bei höheren Temperaturen kann durch pyknometrische Bestimmung des spezifischen Gewichts der wiederholt auf eine bestimmte, aber stets gleiche Temperatur gebrannten Proben quantitativ verfolgt werden. Da die Umwandlung von Quarz in Cristobalit bei 1000° noch äußerst träge verläuft, wurde die erheblich höhere Temperatur des Porzellanofens, die maximal 1450° beträgt, gewählt. Die verhältnismäßig lange Brenndauer eines Porzellanofens (ca. 12—14 Stunden über 1300°, ca. 4—6 Stunden über 1400°) wirkt günstig auf die Umwandlung ein. Als kristallisiertes Material gelangten folgende Quarzarten zur Verwendung, die laut Analyse nicht mehr als 0,1—0,2% Verunreinigung enthielten: Bergkristall vom St. Gotthard, pseudomorpher Quarz aus dem Taunus, Quarz aus Pegmatitgängen aus Saeterdalen (Norwegen), sowie Chalcedon aus Brasilien. Außerdem wurden verschiedene Quarzgläser mit 0,1—1% fremder Beimengungen und amorphe Kieselsäure von Kahlbaum (= 99,3%  $\text{SiO}_2$ ) untersucht.

Während das spez. Gew. des einheitlichen Bergkristalles nach 5—10 Porzellanofenbränden nur sehr wenig (bis auf 2,63) abgenommen hat, werden die stark verzwilligten Quarze aus dem Taunus und aus Norwegen bereits nach 2—3 Bränden zum großen Teil in Cristobalit umgewandelt. Quarzglaspulver, amorphe Kieselsäure und vermutlich auch Chalcedon gehen bereits nach dem ersten Brande quantitativ in Cristobalit über. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Quarzes in Cristobalit bei rund 1400° scheint also mit der Größe der Oberfläche zu wachsen und ist demnach bei der faserigen am größten. Die erhaltenen Endprodukte wurden durch spezifisches Gewicht, Doppelbrechung, Brechungsindex, sowie durch dilatometrische, thermische und optische Bestimmung des bei 230° gelegenen Umwandlungspunktes als Cristobalit identifiziert.

II. In analoger Weise, durch pyknometrische spezifische Gewichtsbestimmungen wurde die Bildung des Cristobalits aus Quarzglas und deren Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ermittelt. Die in der Zeiteinheit (= 1 Stunde) aus Quarzglas gebildeten Cristobalitmengen nehmen mit steigender Temperatur von 1300° an sehr rasch zu und erreichen bei etwa 1600° ein Maximum. Bei 1600° findet außerdem eine Kornvergrößerung (Sammelkristallisation) der bereits gebildeten Cristobalite statt.

III. Die Zustandsänderungen des Cristobalits bei 230° ist mit einer ziemlich großen Volumveränderung verbunden, wie die dilatometrischen Abkühlungskurven zeigten. Um den Betrag dieser Volumveränderung wenigstens angenähert zu ermitteln, wurde der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Cristobalits von 25–210° und von 25–260° bestimmt und aus der durch die bei 230° stattfindenden Umwandlung bedingten Unstetigkeit die Volumveränderung berechnet. Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des  $\alpha$ -Cristobalits von 25–90° beträgt 0,000 012, ist also nur wenig größer als der des Porzellans. Die berechnete Volumzunahme bei Übergang von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Cristobalit bei 230° wurde nach der vorläufigen Bestimmung zu etwa 2% gefunden. Die Umwandlung ist reversibel und verläuft in beiden Richtungen mit einer Umwandlungsgeschwindigkeit von ca. 1 cm pro Minute.

Dir. Haedicke, Schladern: „*Ein seltenes Vorkommen von Rennfeuerschlacke in vorgeschichtlichen Schichten.*“ Annähernd in der Höhe des Bahnhofes des Ortes Schladern/Sieg ist durch die dortige Ziegelei eine etwa  $1\frac{1}{2}$  m starke Kiesschicht bloßgelegt, welche gegen 8 m hoch mit Lehm bedeckt ist. Diese Kiesschicht führt in ihren oberen Lagen abgerollte Schlackenstücke, welche als „Waldschlacke“, Reste alter Rennfeuer, anzusprechen sind. Die nächste Schlackenhalde liegt etwa 1,5 km oberhalb, 85 m höher, in dem Beginn einer Talmulde, welche ihre Wasser in die Sieg sendet, so daß diesbezügliche Beziehungen denkbar sind.

Es liegen nun 3 Möglichkeiten vor: 1. Die fraglichen Stücke, welche stellenweise unverkennbar noch unverändertes Eisenerz enthalten, sind ein reines Naturprodukt, stehen also zu jener Halde in keiner Beziehung. Dies ist, abgesehen von dem Urteile von Sachverständigen, im höchsten Grade unwahrscheinlich, da nicht nur ein Feuer allein, ohne Unterstützung eines Gebläses, die geschehene Reduktion bewirkt haben kann. 2. Die geologische Katastrophe, welche die Schlacke an ihre jetzige Lagerstätte befördert hat, müßte in geschichtlicher Zeit stattgefunden haben, was im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. 3. Die Rennarbeit liegt, entgegen den bisherigen Annahmen, in ungeahnter Weise in grauer geschichtlicher Ferne weit zurück. Die Örtlichkeit wurde vom Vortr. mit Hilfe einer Skizze und eines Reliefs erläutert.

#### 15. Abteilung:

##### Mathematischer und naturwissenschaftlicher Unterricht.

Oberlehrer Dr. Fr. Jungbluth, Bonn: „*Einführung der Ionenlehre im chemischen Unterricht der höheren Schulen.*“ Einleitend kennzeichnete der Vortr. die grundlegende Bedeutung der Ionenlehre (Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius) für Chemie, Physik und Physiologie und begründete die Forderung, diese Lehre im chemischen Unterricht der höheren Schulen einzuführen. Eingehender wandte er sich dann der Frage zu, wie diese Einführung sein solle. Aus erzieherischen Gründen sei zu fordern, daß der Schüler aus Versuchen schließend sich selbst die Theorie aufbaue; es frage sich nur, auf welche Erscheinungen die Ableitung des Ionenbegriffes zu

gründen sei. Die abgekürzte Wiederholung der geschichtlichen Entstehung der Ionenlehre habe den unverkennbaren Vorzug, Verständnis für das geschichtlich Gewordene zu erzeugen; sie weise aber auch nicht unerhebliche Mängel auf. Der Vortr. stellt ihr deshalb eine andere Ableitungsart gegenüber, die diese Nachteile zu vermeiden sucht, indem sie hauptsächlich chemische Erscheinungen verwertet — im Gegensatz zu der ersteren, die rein physikalisch ist. Sie hat den weiteren Vorzug, eine frühere Einführung und damit eine ausgiebige methodische Verwendung zu ermöglichen. In der Frage nach dem Umfang der Einführung ist der Vortr. der Auffassung, daß augenblicklich eine zu weit gehende Berücksichtigung eher verzeihlich sei, als eine gänzliche Nichtachtung.

#### 16. Abteilung:

##### Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin.

Prof. D. Dr. B e t h, Wien: „*Leibniz' Anschauung von der organischen Entwicklung.*“ Der große Polyhistor Leibniz vollzog in einer Zeit, der wenig einschlägiges exaktes Material zu Gebote stand (Ende des 17. und Anfang des 18. Jahrhunderts), eine geniale Konzeption der Entwicklungstheorie und zwar unter der unmittelbaren Einwirkung seiner mathematischen Arbeiten. Es war nämlich sein Kontinuitätsgesetz, das bei seiner Übertragung vom Boden der Mathematik auf den der Physik und der Biologie zur Idee der Lückenlosigkeit aller Vorgänge auf diesen Gebieten führte. Alles einzelne Sein, jedes Individuum wurde diesem Denker so zu einem Moment in der Kette des Veränderlichen. Wie ihm die Existenz des Äthers und die Erfüllung jedes sonst etwa leeren Raumes durch den Äther für die Erklärung der physikalischen Erscheinungen notwendig wurde, so ganz ähnlich die lückenlose Abfolge der Lebewesen. Die scharfen Artgrenzen, die zwischen den Gruppen der Organismen gezogen waren, mußten fallen, und an ihrer Stelle mußten allmähliche Übergänge zwischen den Typen postuliert werden. Obwohl hinsichtlich der Ontogenie Anhänger der damals verbreiteten Präformationstheorie, blieb Leibniz doch nicht bloßer „Evolutionist“, sondern zeigte sowohl deutliche Ansätze eines epigenetischen Verständnisses der individuellen Entwicklung als auch einen Einblick in die Korrelation der Teile des Organismus während der Entwicklung. Der Gedanke der Deszendenz ist in großem Zuge bei Leibniz fertig. Zum Schluß beleuchtet Referent kurz, wie Leibniz, durch seine epochale Auffassung des Organischen direkt auf Herder, Kant und Tieftrunk eingewirkt hat, und wie seine weitführenden Ansätze erst durch ganz neuen und selbständigen Aufbau teils in August Weismannsevolutionistischer Theorie, teils in Wilhelm Roux' Entwicklungsmechanik zur Geltung gelangen.

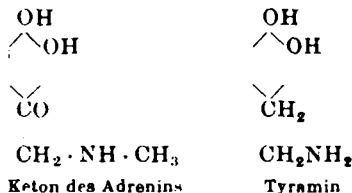
H e r m a n n S c h e l e n z, Kassel: „*Über eine Arzneitaxe von 1490.*“ Bei seinem Forschen nach Schriftstücken, die für die Geschichte der Medizin von Wichtigkeit sein könnten, fand S u d h o f f in Regensburg diese Taxe, die er dem Vortr. zur Bearbeitung freundlichst überließ. Sie ergänzt in willkommener Art der Geschichte der damaligen *Materia medica*. Die Taxe bringt mit summarisch angesetzten Preisen von Simplicien nur Samen und

Kräuter, sonst nur Composita, darunter eine große Zahl von Arzneiformen, je aus einer Unmenge von Einzelbestandteilen und süßendem Honig oder Zucker, ohne den es, damals schon, kaum einen Apotheker gab, und nur ein nach unserer Bezeichnung chemisches Präparat. Vortr. erklärt die Eigenart einiger der Arzneimittel, die ungebräuchlich und damit unbekannt geworden sind, in erster Reihe das Luminare majus, das ein wahres Kompendium der Arzneikunde der damaligen Zeit ist, die sich, wie auch die Taxe zeigt, fast völlig auf die Araber (Mesue, Avicenna, Serapion usw.) und Salerno (zumeist Nicolaus Trapositi) stützte.

## 18. Abteilung:

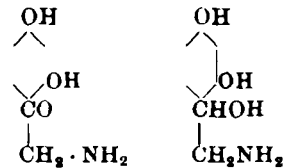
**Physiologie. Physiologische Chemie und Pharmakologie.**

H. Boruttau, Berlin: „Über die nächsten Homologen des Adrenins.“ Seitdem die chemische Konstitution des Hormons der Marksubstanz der Nebenniere, Adrenin, als linksdrehender Methylaminoäthylalkohol des Brenzcatechins bekannt ist, hat sich das allgemeine Interesse den Alkylaminen, insbesondere den cyclischen zugewandt. Besonders erfolgreich waren in synthetischer Beziehung die Engländer. Der Vortr. bespricht zunächst die geläufige Synthese des Adrenins, bei der das entsprechende Keton, das Methylaminoacetobrenzcatechin, durch Reduktion in den Alkohol verwandelt wird. Das Keton wirkt auf den Blutdruck analog wie Adrenin, aber schwächer. Nun fanden Barger und Dale, daß auch das in Fäulnisgemischen vorkommende, aus Tyrosin ableitbare und im Mutterkorn nachgewiesene Paraoxyphenyläthylamin (Tyramin) adreninartig, aber schwächer, wirkt.

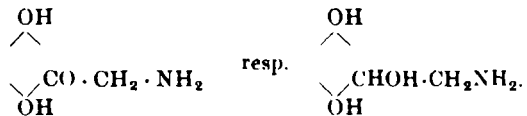


Da sich auch nach den gleichen Untersuchungen das Äthylamin des Brenzcatechins als schwächer wirkend erwies, so lag der Gedanke nahe, daß für die sympathicomimetische Wirksamkeit der Stoffe die Anwesenheit der Alkoholgruppen von Bedeutung sei. Daher versuchte der Vortr. die Darstellung von Ätholaminen und Alkyläthanolaminen cyclischer Körper. Beim Resorcin und Hydrochinon gelingt die Darstellung erst aus den Alkyloxyderivaten. Die so erhaltenen Chloracetoverbindungen reagieren nicht mit Ammoniak oder Alkylaminen wie das Chloracetobrenzcatechin; erst durch die Anwendung der Phthalimidmethode gelang es, Aminoacetobrenzcatechin und Aminoacetohydrochinon darzustellen, durch deren Reduktion dann die racemischen Äthanolamine erhalten wurden. Aminoacetoresorcin wirkt so gut wie gar nicht, Aminoäthanolresorcin selbst in hohen Dosen nur eben merklich auf den Blutdruck; kräftiger sind die Wirkungen der Hydrochinonderivate, obwohl auch sie hinter Adreninketon und Tyramin zurückbleiben. Interessant ist es, daß die Nachbarschaft des einen

Hydroxyls zu der in Parastellung zum anderen stehenden Seitenkette abschwächend wirkt, und zwar in höherem Maße als Vertauschung dieser Seitenkette mit dem zweiten Hydroxyl:



wirken schwächer als



Die zuletzt genannte Verbindung, das Hydrochinon-äthanolamin ist bedeutend schwächer wirksam als Adrenintyramin und Paraoxyphenyläthanolamin. Den letztgenannten Körper erhielt Vortr. aus Paraoxyphenylacetylchlorid, welches mittels der Phthalimidmethode in Paraoxyphenylacetylamin umgewandelt und dann in das entsprechende Äthanolamin reduziert wurde. Ersteres fand er so gut wie unwirksam, letzteres ziemlich wirksam. Es ist jedoch ausgeschlossen, daß das äußerst zersetzliche Paraoxyphenyläthanolamin je als Adreninersatz marktfähig würde. Der Vortr. erwähnt dann, daß im übrigen keines der bisherigen Adreninersatzmittel zu größerer Verbreitung gelangt ist. Der Vortr. erwähnt dann die wichtige Entdeckung englischer Forscher, daß die Halogensalze der Ammoniumbasen mit fünfwertigem Stickstoff nicht adreninartige, sondern nicotinartige Wirkung zeigen, was er bestätigen konnte. Zum Schluß kommt der Vortr. zu den sich von heterocyclischen Körpern ableitenden Aminen. Von diesen wirkt das Indoläthylamin blutdrucksteigernd. Der Vortr. ist mit der Synthese von Indolyl- bzw. Oxindolyläthanolamin beschäftigt und hofft, hier zum Ziele zu gelangen. Ganz erfolglos waren die Bemühungen, von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, sowie von einigen Pyrrholderivaten Acetylamine bzw. Äthanolamine darzustellen.

Prof. Dr. Hagemann, Bonn: „Beitrag zur Einwirkung der Mineralsubstanzen auf den tierischen Organismus.“ Seit den Anregungen, welche Justus von Liebig über die Bedeutung der Aschenbestandteile auch für den Tierkörper gegeben hat, ist die Frage der Bedeutung der Mineralsubstanzen in dem Stoffwechselprozeß der Tiere weder zur Ruhe, noch zu einem befriedigenden Abschluß gekommen. Das letztere hauptsächlich deshalb, weil bei den angestellten Versuchen stets nicht alle in Frage kommenden Komponenten am Stoffumsatz studiert wurden. Alle neuen Erkenntnisse und theoretische Vorstellungen insbesondere der Kolloidchemie und Ionentheorie haben dazu geführt, auch eine neue Theorie für die Rolle der Mineralsubstanzen im Tierkörper aufzustellen. Dies ist besonders das Verdienst von G. von Wendt, Helsingfors, und Geheimrat Zuntz, Berlin. Die wesentlich leitenden Sätze dürften hierfür sein, daß der osmotische Druck im Tierkörper: 1. mit allen Mitteln konstant erhalten wird, und daß dementsprechend zu Zeiten von Alkaliabsonderung saure

Affinitäten aus dem Blut entfernt werden müssen und umgekehrt. 2. wenn Säure aus dem Darmkanale kommt, sei es, daß sie durch die Verdauungsprozesse gebildet ist, sei es, daß sie durch die Nahrung zugeführt ist, dann muß diese Säure abgesättigt werden; zur Absättigung wird so und so oft Kalk benutzt, welcher dann in eine unlösliche Form übergeführt wird. 3. braucht der Körper so und so oft Phosphorsäure; bekommt er sie nicht in seiner Nahrung, dann schmilzt die Knochen-substanz oder anderes phosphathaltiges Gewebe ein, verbraucht die Phosphorsäure für den Aufbau und scheidet den Kalk durch den Darm ab. 4. Ist so viel Phosphorsäure vorhanden, daß sie nicht durch die gewöhnlich vorhandenen alkalischen Affinitäten, auch nicht durch Ammoniak gesättigt werden kann, so wird, um sie abzusättigen, auch irgendwelche basische Mineralsubstanz mobil gemacht, um diese Phosphorsäure zu sättigen. Es geht daraus hervor, daß, wenn wir ein Futtermittel geben, welches an Phosphorsäure reich ist, dann die große Gefahr besteht, daß Kalk aus dem Körper entzogen wird. So versteht man die Wirkung der Kleie, welche sehr phosphorreich ist, auf die Knochen und ihre Rolle bei der Erzeugung der Knochenbrüchigkeit.

Der Votr. ist augenblicklich mit Versuchen beschäftigt, die dartun sollen, wie diese theoretischen Erwägungen praktisch auf die Fütterung der landwirtschaftlichen Haustiere anwendbar sind. Zunächst interessierte ihn die Frage, welche Fähigkeiten hat der Tierkörper, um organische Substanzen, insbesondere den phosphorsauren Kalk aufzunehmen und zu einem Körperbestandteil, wenn auch nur vorübergehend, zu machen. Es wurden Versuche mit Hilfe einer Welarschen Fistel, also unter Ausscheidung eines etwa 1 m langen Darmstückes und Einheilung der beiden Enden in die Bauchwunden angestellt; des weiteren wurden auch Stoffwechselversuche vorgenommen, die über die Schicksale des aus der Darmschlingung resorbierten Kalkes orientieren sollten. Das Hauptergebnis der Versuche war die Feststellung, daß der Dünndarm des Hundes kolloidales Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Eiweißkörpern ohne vorherige Magenpassage in hohem Maße aufzunehmen imstande ist. Dies führt zu der Überlegung, daß bei der Verwertung des Nahrungskalkes ähnliche kolloidale Kalkphosphate eine Rolle spielen können; um so mehr als es dem Dünndarm des Hundes, wie die Versuche zeigten, nicht möglich ist, unlösliches Tricalciumphosphat aufzunehmen.

Dr. Ferdinand Blumenthal, Berlin: „*Neue Gesichtspunkte für die therapeutische Verwendung von Quecksilber.*“ Die Quecksilberverbindungen, in denen das Metall in ionisierter Form enthalten ist, sind zwar recht wirksam, aber sehr giftig. So ist vom Sublimat 0,02 g die tödliche Dosis für ein Kaninchen bei subcutaner Anwendung. Andere in der Therapie nützliche Verbindungen sind noch giftiger. Das Kalomel ist zwar im Tierexperiment wenig giftig, muß aber beim Menschen als recht toxisch bezeichnet werden. Es lag daher nahe, andere Hg-Verbindungen zu untersuchen, ähnlich wie dies auch vom Votr. beim Arsen (Atoxyl) zuerst geschehen ist. Es wurden Quecksilberverbindungen ausprobiert, in denen das Quecksilber vollständig gesättigt, d. h. maskiert war.

Diese Verbindungen waren zwar recht ungiftig, zeigten auch in einzelnen Fällen gute Wirkung im Tierexperiment, ließen aber beim Menschen eine genügend intensive Wirkung vermissen. Verbindungen, in denen das Hg nur halb gesättigt war, werden in der Medizin schon seit langem verwandt, z. B. Salicylquecksilber. Dieses ist auch beim Menschen ein gutes Antisymphiliticum, im Tierexperiment aber nur wenig wirksam. Ähnlich verhält sich ein von Schoeller und Schrauth löslich gemachtes Salicylquecksilber, das Asurol. Die Untersuchungen Blumenthals und seiner Mitarbeiter Franz Blumenthal und Curt Oppenheim ergaben, daß die Einführung von Seitenketten, z. B. von Nitro- und Amidogruppen, die Giftigkeit bedeutend herabsetzte, dagegen die Wirksamkeit im Tierexperiment erhöhte. Nachdem mehrere solcher Verbindungen bei der tierischen Syphilis erprobt waren, gelang es in dem von Lüdcke im Laboratorium der Vereinigten chemischen Werke dargestellten acetaminomercuribenzoesaurem Natrium (Toxynon), eine Verbindung zu finden, welche im Tierexperiment die größte bisher erzielte Wirkung zeigte. Es gelang Franz Blumenthal immer mit zwei, häufig schon mit einer einzigen subcutanen Einspritzung von 0,025 g pro kg Kaninchen, die Spirochäten in 2 bis 3 Tagen zum Verschwinden zu bringen und Dauerheilungen der Syphilis zu erzielen. Das Präparat, Toxynon genannt, enthält 48% Hg und gestattet, da es verhältnismäßig ungiftig ist, mit einer einzigen Einspritzung in löslicher Form ca. 20% Quecksilber auf einmal mehr einzuführen als mit dem schwerlöslichen Salicylquecksilber und über 50% mehr Quecksilber als mit dem Asurol. Blumenthal geht dann auf die Wirkung des Quecksilbers ein. Dieselbe ist sicherlich eine indirekte, da die Spirochäten erst am 2. bzw. 3. Tage nach der Einspritzung verschwinden. Damit soll nicht gesagt sein, daß nicht auch eine direkte Wirkung statthat. Doch ist eine solche bisher noch nicht nachgewiesen. Von Wichtigkeit ist die Frage der Verteilung des Quecksilbers im tierischen Organismus. Alle wirksamen Hg-Verbindungen haben nur eine chemische Affinität zur Leber, so daß wahrscheinlich in der Leber die Bildung der spezifischen antisymphilitischen Substanz aus den verschiedenartigsten Quecksilberverbindungen geschieht.

Dr. Walter Schoeller und Dr. Walther Schrauth, Berlin: „*Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Gift- und Heilwirkung bei organischen Quecksilberverbindungen.*“ Dr. Schoeller, Berlin, berichtet über die Ergebnisse seiner in Gemeinschaft mit Dr. Schrauth unternommenen biochemischen Untersuchungen organischer Quecksilberverbindungen.

Als Grundlage für spätere chemotherapeutische Studien haben diese Autoren in Gemeinschaft mit Prof. Franz Müller, Berlin, eine große Reihe organischer Quecksilberverbindungen speziell aromatische Quecksilbercarbonsäuren untersucht. Entsprechend der Bindung des Quecksilbers im Molekül teilen sie die Quecksilberverbindungen ein in Salze, Pseudokomplexe (Stickstoffbindung des Quecksilbers) Halbkomplexe und Vollkomplexe (Kohlenstoffbindung des Quecksilbers). In strenger Parallele zu der verschiedenen Stabilität der Queck-



silberbindung, welche durch die Ammoniumsulfidreaktion kenntlich zu machen ist, steht die Giftwirkung. Sie ist für halbkomplexe Quecksilbercarbonsäuren 10—40 mal, bei den vollkomplexen Quecksilberdicarbonsäuren sogar 1000 mal geringer als bei den Salzen und Halbkomplexen.

Der außerordentliche Unterschied in der Giftwirkung zwischen dem höchstgefährlichen Quecksilberdiäthyl und der absolut unschädlichen Quecksilberdipropionsäure (E m i l F i s c h e r und M e h r i n g) bei sehr ähnlicher chemischer Konstitution führte zu der Erkenntnis, daß als zweiter ausschlaggebender Faktor die Ausscheidungsgeschwindigkeit in Betracht kommt, so daß die Autoren zu dem Satze gelangen:

$$\text{Giftigkeit} = \frac{\text{Zersetzlichkeit}}{\text{Ausscheidungsgeschwindigkeit}}$$

Auch für die Arsenpräparate Ehrlichs scheinen die gleichen Beziehungen zu gelten, indem das labile p-Aminophenylarsenoxyl die 60fache Giftigkeit besitzt als das viel stabilere Atoxyl. Die Autoren haben dann in Gemeinschaft mit Prof. Schilling und Dr. von Krogh, Berlin, ihre Quecksilberverbindungen nach dem Ehrlichschen Vorbilde an Rekurrenzmäusen und bei Hühnerspirillose geprüft. Alle bisher gebräuchlichen Antilueticum zeigten bei letal infizierten Tieren keinerlei Wirkung, ebenso die Präparate der aliphatischen Reihe. Zu Erfolgen führten erst Verbindungen der aromatischen speziell mehrfach substituierter Oxyquecksilberphenole. Präparat „S 48“ vermochte 75% der letal infizierten Rekurrenzmäuse zu heilen, während bei Hühnerspirillose „T 10“ Sterilisans magna machte.

Durch Vorbehandeln gesunder Mäuse mit dem Blute quecksilberbehandelter infizierter Tiere ließ sich eine Antigenwirkung von „T 10“ und „S 48“ für Mäuserekurrenz nachweisen, während für Salvarsan sich eine solche Wirkung nicht zeigen ließ. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daß den Quecksilberpräparaten auch bei menschlicher Lues im Gegensatz zum Salvarsan mehr eine indirekte Wirkung zukommt, welcher aber eine Verarbeitung der dargereichten Quecksilberverbindungen im Organismus, voranzugehen scheint (Leber.) Die Autoren hoffen, durch weitere konsequente Studien der aromatischen Quecksilberverbindungen über den chemischen Aufbau dieser Umwandlungsprodukte sowie über manche andere interessante Frage Aufschluß zu bekommen, welche sich an das Rätsel der Quecksilberwirkung knüpft.

H e r m a n n F ü h n e r, Freiburg i. B.: „Untersuchungen über die Mischnarkose.“ Meine Versuche über die kombinierte Wirkung verschiedener flüchtiger und nichtflüchtiger Narkotica verfolgten vor allem den Zweck, quantitativ festzustellen, inwieweit Addition, inwieweit Wirkungspotenzierung bei gleichzeitiger Einwirkung der Substanzen auftritt. Als Versuchstiere dienten mir ausschließlich weiße Mäuse, und als Narkotica prüfte ich bis jetzt: Äther, Chloroform, Benzol, Methylalkohol, Morphin, Skopolamin und Urethan.

Die nicht flüchtigen Narkotica wurden den Tieren in wässriger Lösung unter die Rückenhaut injiziert. Zur Applikation der flüchtigen Narkotica diente mir ein vor kurzem von Prof. Straub

in erster Linie zu Vorlesungszwecken angegebene Verfahren.

Die Versuchstiere wurden hierbei in Pulverflaschen von 6 l Inhalt mit gut eingeriebenem Glasstöpsel gesetzt, welcher mit etwas Wasser dicht gemacht wurde. In dem Versuchesgefäß befand sich neben der Mündung ein kleines kreisrundes Loch. Unter demselben war ein Filtrierpapierstreifen befestigt, auf den das flüchtige Narkoticum aus genau eingeteilter 1 cem Glasspritze verbracht wurde. Die Öffnung wurde mit einem Kork gut verschlossen. In der verschlossenen Flasche genannten Inhaltes kann eine weiße Maus über 24 Stunden leben. Die Versuche währten nur 1—2 Stunden. Erstickung, neben der Narkoticumwirkung, kommt also bei denselben nicht in Betracht.

Zur Vergleichung wurden immer drei Versuche nebeneinander angestellt. In die Flasche wurde z. B. Äther, in die zweite Chloroform und in die dritte die halben Mengen Äther-Chloroform gegeben.

Versuche mit diesen beiden Narkoticis, bei denen H o n i g m a n n Wirkungspotenzierung, M a d e l u n g in neueren Versuchen nur Addition fand, wurden zuerst angestellt. Es ergab sich unter obigen Bedingungen eine glatte Addition der Wirkung. Weder zeitlich, noch absolut war Verstärkung oder Verminderung der Wirkung zu beobachten.

In orientierenden Versuchen mit Äther und Methylalkohol konnte gleichfalls nur Addition gefunden werden.

Der Methylalkohol siedet bei 66—67°. Sein Siedepunkt liegt also nur wenig höher wie der des Chloroforms (61°), und es lassen sich Mäuse durch Inhalation der Dämpfe leicht narkotisieren. Die Mengen reinen Methylalkohols, welche Narkose der Versuchstiere herbeiführen, sind wenig größer als diejenigen für den Äther. Nach der Narkose mit Methylalkohol gehen die Versuchstiere, welche 1—2 Stunden in den Gläsern verweilten, leicht ein. Beim Methylalkohol, dessen Siedepunkt bei 79° liegt, und mit welchem ähnliche Narkoseversuche ausgeführt wurden, scheinen sich dieselben leichter wieder zu erholen. Genauere vergleichende Versuche zwischen den beiden Alkoholen sind beabsichtigt.

Ein starkes Narkoticum ist das Benzol, das dem Volumen nach etwa so wirksam ist wie Chloroform. Dieses ist (wiederum dem Volumen nach) sieben- bis achtmal narkotisch wirksamer als Äther. Bei der Benzolnarkose beobachtet man vor ihrem Eintritt krampfartige Zitterbewegung der Mäuse. Interessant ist, daß bei einer Mischung von Benzol und Äther die Wirkung vermindert erscheint. Bestimmt man die Grenzdosen, bei denen die Versuchstiere in Benzol und Äther allein Seitenlage ertragen, und mischt beide Substanzen in diesem Verhältnis, so beobachtet man deutliche Abnahme der Wirkung der Komponenten. Nach B ü r g i addieren sich alle Narkotica, die denselben Angriffspunkt haben, in ihrer Wirkung, solche mit verschiedenem Angriffspunkt hingegen potenzieren sich. Hier beobachtet man in der Mischung zweier Narkotica Verminderung der Wirkung. Trotzdem werden beide wohl entweder denselben oder verschiedenen Angriffspunkt im Zentralnervensystem haben müssen.

Skopolamin besitzt für Mäuse so gut wie keine narkotische Wirkung. Selbst Tiere, welche bis zu 5 mg Skopolamin bekamen, gebrauchten fast die gleiche Äthermenge zur Narkose wie die Tiere ohne Skopolamin. Auch Morphin hat für Mäuse nur geringe, immerhin aber deutliche narkotische Wirkung, wie sich bei der Kombinierung mit Äther ergibt. Bemerkenswert ist aber, daß die Mischungen von Morphin-Skopolamin zwar allein noch keine Narkose an Mäusen hervorrufen, daß aber selbst schon geringe Mengen der Mischung mit Äther Narkose und deutliche Wirkungspotenzierung ergeben. Sehr geeignet zur Demonstration dieser Morphin-Skopolaminwirkung ist folgender Versuch, der mit drei Flaschen, wie oben beschrieben, angestellt wird. In die erste Flasche wird ein Tier gesetzt, das 2 mg Morphinchlorhydrat, in die zweite ein solches, das 2 mg Skopolaminbromhydrat, und in die dritte ein solches, das eine Mischung von 1 mg Morphin und 1 mg Skopolaminsalz erhalten hat. Dann wird in jede Flasche 0,4 bis 0,5 ccm Äther eingespritzt. Man beobachtet nun, daß das Morphin- und Skopolamintier kaum Erscheinungen der Narkose zeigen, während das dritte Versuchstier bald in tiefer Narkose liegt.

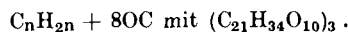
Urethan wurde zunächst für sich allein geprüft und dabei zugleich festgestellt, ob Fraktionierung der einmaligen Dose verstärkte Wirkung ergibt. Während sich bei den flüchtigen Narkotica sehr genau die narkotische Grenzdose festlegen ließ, war dies beim Urethan nicht der Fall, die Mäuse reagieren diesem gegenüber individuell verschieden. 15 mg sind für kleine Tiere durchschnittlich die narkotische Grenzdose,  $2 \times 7,5$  mg, in Intervallen von 10–15 Minuten, ergab bei meinen Versuchstieren Beobachtungen, die im Gegensatz zu denen von Bürgi an Kaninchen stehen.

Endlich stellte ich noch Versuche mit Morphin-Skopolamin und Urethan an. Bei einem Teil derselben zeigte sich das interessante Ergebnis, daß kleinere Dosen von Morphin-Skopolamin (ca. 1 mg) mit etwa der halben narkotischen Grenzdose von Urethan tiefe Narkose bewirkten, während größere Mengen der Mischung (4–5 mg) mit der gleichen Urethandose keine Narkose, sondern nur Erregung der Mäuse hervorriefen. Diese Beobachtung erinnert an eine solche von Caesar an weißen Mäusen mit Morphin-Narkotinmischungen, welche in bestimmter Konzentration optimalen Effekt hatten. Doch konnte ich das genannte Resultat nicht regelmäßig erzielen. Die Versuchstiere verhielten sich der erregenden Wirkung obiger Narkotikakombination gegenüber individuell verschieden.

H. Schwalb, Göttingen: „Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung in der Terpenreihe.“ Aus theoretischen Erwägungen heraus hat Votr. die Wirkung verschiedener Substanzen aus der Terpenreihe quantitativ auf das isolierte Froschherz und Säugetierherz geprüft. Die untersuchten Stoffe wurden nach zwei Richtungen hin ausgewählt. Einmal dienten zu den Reihenversuchen in ihrer Struktur die möglichst ähnlichen Substanzen verschiedener Oxydationsstufen: Kohlenwasserstoffe z. B. Menthon, Alkohol z. B. Menthol, Ketone, wie Menthon; 2 Substanzen verschiedenen Sättigungsgrades, und

zwar auch Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Verbindungen mit 0, 1, 2, oder sogar 3 Doppelbindungen, von denen die letzteren natürlich schon zu aromatischen Reihen gehörten. Der Votr. verwandte im Laufe der Untersuchungen: Zymol, Terpinen, Menthon, Menthon, Carbon, Dihydrocarbon, Tetrahydrocarbon, Methanon, Menthon, Menthol, Campher und Borneol. Es hat sich aus den Versuchen ergeben, daß die sauerstoffhaltigen Terpene wirksamer sind als die Kohlenwasserstoffe. Wahrscheinlich hängt dies einfach mit dem Unterschiede der Wasserlöslichkeit zusammen. Dagegen fand sich zwischen Alkoholen und Ketonen kein prinzipieller Unterschied in der Wirkungsintensität; ebensowenig bei Substanzen verschiedenen Sättigungsgrades, und zwar gilt dies sowohl für Kohlenwasserstoff wie für Ketone.

E. Sieburg, Rostock: „Über Helleborin.“ Helleborin bildet die Brücke zwischen den Digitaliskörpern und den Saponinen. Die chemische Formel paßt in die allgemeine Koberthsche Saponin-formel



Dies wird bewiesen durch die Elementaranalyse, ferner durch die Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Wiederabspaltung der eingetretenen Säureradikale des Acetyl- und Benzoylhelleborins. Durch Alkali oder Säure läßt sich aus dem Helleborin ein Molekül Essigsäure abspalten, der Molekülrest ist dann pharmakologisch völlig unwirksam. Bei der Hydrolyse zerfällt Helleborin in zwei Zucker: Glucose und Arabinose, ferner Essigsäure und in ein neutrales und ein saures Sapogenin: Helleboretin und Helleboretinsäure; beide sind unwirksam. — Durch Enzymeinwirkung, vorsichtige Bromierung, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd verliert das Helleborin völlig seine toxischen Eigenschaften.

J. Müller, Düsseldorf: „Über die physiologischen Wirkungen hohen Sauerstoffdruckes.“ Durch die Versuche von Leonard Hill und seinen Mitarbeitern hat die Anschauung von Paul Bert und Pflüger über die Ursache des unter hohem Sauerstoffdruck eintretenden Todes eine starke Stütze gefunden. Wir dürfen ihn als die sonderbare, als Erstickungserscheinungen imponierende Folge hoher (6 Atm. und darüber) Sauerstoffpartialkraft auffassen. Es scheint plausibel, daß unter dem paradoxen Sauerstoffmangel zuerst das Zentralnervensystem leiden muß. Welches ist aber die letzte Ursache der verminderten Oxydation? Geht man von den Theorien der Autoxydation aus, wie sie besonders Engler, dann Bach, Manchoth u. a. entwickelt haben, so erscheint die Hypothese zulässig, daß es sich um einen relativen Mangel ungesättigter Verbindungen oder — was dasselbe besagt — eine mangelhafte Dissoziation (im Sinne Englers) der ungesättigten Substanzen handelt. Aus experimentellen Gründen wurde damit begonnen, die Jodzahlen des Heißalkoholextraktes von Gehirnen zu untersuchen; die Versuchstiere (Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen) wurden teils rasch verblutet, teils durch 7–8 Atm. O<sub>2</sub> getötet. In allen Fällen waren die Jodzahlen beim O<sub>2</sub>-Tod um etwa 20% niedriger — eine Tatsache, welche die angeführte Arbeitshypothese zu be-

stätigen scheint. Die Jodzahlen des Körperfettes waren unverändert.

S. L o e w e, Göttingen: „*Begriff und Funktion der Lipide.*“ Die Notwendigkeit einer Präzisierung des Lipidbegriffs geht aus der Unklarheit des mit diesem Schlagworte verbundenen Inhalts hervor, der bei den einzelnen Biologen ein stets wechselnder ist, ebenso wie auch die Gefühlsbetonung von Forscher zu Forscher eine sehr differente ist. Vom völlig ablehnenden bis zu demjenigen, bei dem der ganze wissenschaftliche Bewußtseinsinhalt von diesem einen Schlagwort erfüllt ist, kommen alle Variationen vor (Schmiedeberg-Bang).

Das Unzutreffende der bisherigen Definitionen wird unter Hinweis auf bereits publizierte oder druckfertige eigene Untersuchungen auseinandergesetzt und gezeigt, daß das Lösevermögen der Lipide ebensowenig das Maßgebende für ihre begriffliche Abgrenzung sein kann, wie ihre Löslichkeit. Denn ihre Affinität zu den von ihnen „gelösten“ Stoffen ist keine Lösungsaffinität, sondern eine capillare Affinität; weder sind sie im organischen Lösungsmittel echt gelöst, noch vermögen sie die mit ihnen in Beziehung tretenden Stoffe echt zu lösen. Vielmehr bilden sie mit den organischen Dispersionsmitteln kolloide Systeme, und die umgekehrte Affinität ist ebenfalls keine Lösungsaffinität, sondern eine adsorptive Verwandtschaft.

Die begriffliche Definition der Lipide muß also lauten: Die Lipide sind amphophile Kolloide, charakterisiert durch ihr kolloides Auflösungsvermögen sowohl im wässrigen, wie im organischen Lösungsmittel, charakterisiert ferner durch ihr Adsorptionsvermögen für eine größere Reihe von Stoffen (Narkotica, Farbstoffe u. a. m.), für welche der Organismus nicht über andere ebenso gute Absorbentien verfügt.

Daraus läßt sich dann auch wesentlich Präziseres, wenn auch noch nicht Erschöpfendes über ihre Funktion aussagen: Neben den ihnen selbstverständlich auch zukommenden chemischen Aufgaben sind es vor allem Kolloidfunktionen, welche ihre Eigenart im Organismus ausmachen. Eigenart deswegen, weil ja auch Kolloidfunktionen variieren müssen nach der Art der dispersen Phase, also in diesem Falle gleichfalls geradezu spezifisch sein können (und müssen), gegenüber den Eigenschaften anderer kolloider Systeme, wie z. B. der wässrigen Eiweißlösungen.

J. Bauer und H. Murschhausen, Düsseldorf: „*Zur chemischen Konstitution und Arteigenschaft der Eiweißkörper.*“ Serum-eiweißkörper verlieren beim Jodieren nicht ohne weiteres ihre Art-spezifität. Es gelingt willkürlich diese Eiweißstoffe in solche mit doppelter biologischer Dignität überzuführen, so daß sie also eine neue konstitutive und eine originäre Spezifität besitzen. Ebenso kann man aber durch chemische Eingriffe ihnen die letztere gänzlich rauben, so daß sie also nur von konstitutiver Spezifität (Jodspezifität) sind.

Anders verhalten sich die biologisch resistenten Caseine. Bei diesen gelingt es überhaupt nicht, durch Jodieren die Arteigenheit zu rauben. Sie erhalten stets ihre originäre und gewinnen dazu eine konstitutive Spezifität.

Daraus wird geschlossen, daß beim Jodieren von Eiweißkörpern nicht eine Umlagerung des Eiweißmoleküls zu einem gänzlich neuen statthat, sondern daß nur gewisse Gruppen neu angelagert werden. Dabei führen stärkere chemische Prozeduren bei labileren Eiweißkörpern (Serumeiweiß) zu einer Zerstörung des die Arteigenheit tragenden Komplexes im Molekül.

## Aus den Abteilungssitzungen der medizinischen Hauptgruppe.

### 20. Abteilung:

#### Innere Medizin, Balneologie und Hydrotherapie.

Ludwig Hirschstein: „*Über die Beziehungen des Schwefels zum Stickstoff in Nahrungsmitteln mit besonderer Berücksichtigung der Frauen- und Kuhmilch.*“ Die bereits von anderer Seite gemachte, vom Vf. wiederholt bestätigt gefundene Tatsache, daß Schwefel- und Stickstoffausscheidung beim Menschen durchaus nicht immer parallel laufen, daß vielmehr in fast allen Fällen der im Eiweiß der Nahrung enthaltene Schwefel erheblich besser ausgenutzt wurde als der Stickstoff, gab die Veranlassung, in einer größeren Anzahl von Nahrungsmitteln das Verhalten dieser beiden Elemente zueinander genau festzustellen.

Die Untersuchung ergab, daß dieses Verhältnis in außerordentlich großem Umfang sich bewegt, daß bei einzelnen Eiweißsubstanzen bereits auf 10 Stickstoffatome ein Schwefelatom kommt, bei anderen erst auf 40. Für jedes einzelne Nahrungsmittel bewegt sich aber das Verhältnis N : S mit ganz verschwindenden Ausnahmen in so engen Grenzen, daß wir in diesem Faktor eine für jede Eiweißsubstanz charakteristische Konstante haben.

Versuchen wir nach dem durch das Verhältnis N : S ausdrückbaren relativen Schwefelgehalt eine Einteilung der gebräuchlichsten menschlichen eiweißhaltigen Nahrungsmittel durchzuführen, so ergibt sich die in folgender Tabelle aufgestellte, in mancher Beziehung recht bedeutsame Gruppierung:

Einteilung der eiweißhaltigen Nahrungsmittel nach ihrem relativen Schwefelgehalt.

Gruppe I.		Gruppe II.	
Hoher Schwefelgehalt		Mittlerer Schwefelgehalt	
Substanz	Auf 1 Schwefelatom kommen Stickstoffatome	Substanz	Auf 1 Schwefelatom kommen Stickstoffatome
Kartoffel. . . . .	15,1	Weizenbrot . . . . .	23,3
Weiß-Ei . . . . .	18,0	Gelb-Ei . . . . .	25,0
		Roggenbrot . . . . .	25,2

Gruppe II.	
Mittlerer Schwefelgehalt	
Substanz	Auf 1 Schwefelatom kommen Stickstoffatome
Reis . . . . .	27,2
Käse . . . . .	27,7
Seefisch . . . . .	29,9