

des zur Verseifung verwandten Öles bezeichnet. Von den Fichtennadelölen haben Ol. Pini pum. und Ol. Pini silvestris Aufnahme in einige Arzneibücher gefunden. Das Latschenkiefernöl soll ein spezifisches Gewicht von 0,865—0,875 zeigen. Bei der fraktionierten Destillation dürfen unterhalb 165° nicht mehr als 10% übergehen. Die britische und Schweizer Pharmakopöe fordern außerdem eine optische Drehung von 5—10°. Doch kommen seit mehreren Jahren Öle auf den Markt, die, obwohl von hervorragender Qualität, ein etwas niedrigeres spez. Gewicht und stärkere Drehung aufweisen. Das Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuch, die ungarische und russische Pharmakopöe haben ein Ol. Pini silvestris aufgenommen. Da jedoch Kiefernadelöl im Handel schwer zu beschaffen ist, ferner der Name Ol. Pini silv. eine alte, aber unrichtige Bezeichnung für Ol. Templinum ist, tritt die Firma Schimmel & Co. in ihren Berichten dafür ein, das angenehm riechende, stark links drehende ( $\alpha_D$ —60 bis 76°) Ol. Templinum aufzunehmen. Wie richtig die Forderung von Schimmel & Co. ist, konnte ich in jüngster Zeit konstatieren. Von sechs als Ol. Pini silvestris gelieferten Ölmustern identifizierte Vortr. drei als sibirische Fichtennadelöle. Ein Öl musterte war Tannenzapfenöl, nur zwei waren Kiefernadelöle. Doch zeigte bloß eines die charakteristische Rechtsdrehung. Beim zweiten war geringe Linksdrehung zu konstatieren. Jetzt findet jedoch das sibirische Fichtennadelöl wegen seines kräftigen, charakteristischen Geruches, seines hohen Gehaltes an Bornylacetat und seiner leichten Löslichkeit in Weingeist immer mehr Anklang, da es außerdem den Vorzug der größeren Billigkeit besitzt. Der von der Britischen Pharmazeutischen Gesellschaft im Jahre 1911 herausgegebene „Pharmaceutical Codex“ hat Ol. Pini Sibericae aufgenommen und setzt hierfür folgende Konstanten fest: Spez. Gewicht 0,900—0,920,  $\alpha_D$  30—42°, Gehalt an Bornylacetat 30—42%. Von den Latschenkieferölen waren einige wegen zu niedrigem Siedeverhalten zu beanstanden, da bei der fraktionierten Destillation unter 165° weit mehr als 10% überdestillierten. Außerdem zeigte die Polarisation dieser Fraktion gegenüber der des ursprünglichen Öles größere Differenzen. Das beste Muster hatte einen hohen Gehalt an Bornylacetat, unter 165° gingen bloß 4,6% über. Die Drehung der Fraktion unter 165° war nahezu dieselbe, wie im ursprünglichen Öl. Auch zeigte es die niedrigste Bromzahl (212). Auffallend war die starke optische Drehung —18°. Die beiden Kiefernadelöle fielen durch den hohen Gehalt der unter 165° siedenden Fraktion auf. Bei dem einen war die Bromzahl auffallend hoch (255). Jedenfalls war dieses verfälscht, da auch die optische Drehung, in der angegebenen Weise bestimmt, größere Differenzen zeigte. Das Edeltannennadelöl soll ein ähnliches Siedeverhalten, wie das Latschenkiefernöl zeigen. Das untersuchte Muster wäre daher zu beanstanden gewesen, doch waren die übrigen Konstanten und das optische Verhalten normal. Das Templinöl zeigte durchweg normales Verhalten. Die sibirischen Fichtennadelöle zeigen normale Konstanten. Bis 165° destillierten 10—20% über. Doch sind diesbezüglich in der Literatur keine Beobachtungen mitgeteilt. Die Dre-

hung im ursprünglichen Öl und die Fraktion unter 165° ist nahezu gleich. Die Bromzahl dieser Öle war die niedrigste (110—122). Von den vier der Bromzahl wegen untersuchten Terpentinölen entsprachen die zwei ersten den Anforderungen der Pharmakopöe, die Bromzahl war 263 und 268. Eine bedeutend geringere Bromzahl 227 und 246 zeigten zwei Terpentinöle. Durch längeres Lagern haben diese ursprünglich normalen Öle eine derartige Veränderung erlitten, daß sich das spez. Gewicht, die Löslichkeit in Weingeist und das Siedeverhalten als vollständig abnormal herausstellten. Ebenso fiel die hohe Verseifungszahl auf. Da das Pinen eine außerordentliche Umwandlungsfähigkeit besitzt, wird es als Ursprungsubstanz auch vieler sauerstoffhaltiger Derivate ätherischer Öle angesehen. Es wäre nun immerhin möglich, daß auch hier eine teilweise Umwandlung des Pinens stattgefunden hat. Einerseits spricht für diese Annahme die niedrige Bromzahl, andererseits die hohe Verseifungszahl. Weiter wurden noch zwei terpen- und sesquiterpenfreie Fichtennadelöle auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft, wobei sich herausstellte, daß die Bromzahl dieser Öle sehr niedrig ist. Ein Edeltannennadelöl mit 56% Bornylacetat hatte die Bromzahl 0,7. Ein sibirisches Fichtennadelöl mit 84,5% Bornylacetat hatte sogar nur die Zahl 0,2. Die Größe der Bromzahl scheint daher hauptsächlich von dem Terpengehalt der ätherischen Öle abzuhängen. Die Terpene zeigen als ungesättigte Verbindungen die für ungesättigte Körper charakteristischen, chemischen Eigenschaften. Sie addieren Halogene usw. Diese Eigenschaft wird zur Identifizierung der verschiedenen Terpene benutzt. Die vom Vortr. erhaltenen Resultate lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Menge der unter 165° siedenden Fraktion beträgt bei einem Latschenkieferöl gewöhnlich nicht mehr als 10%.
  2. Es sind im Handel derzeit keine Latschenkieferöle zu bekommen, die erst bei 165° zu sieden beginnen.
  3. Die von der britischen und Schweizer Pharmakopöe für Latschenkieferöl geforderte optische Drehung von —5—10° stimmt nicht mehr mit den tatsächlichen Verhältnissen überein. Es kommen im Handel reine Öle mit weit größerer Drehung vor.
  4. Die optische Drehung im ursprünglichen Öl und in der Fraktion unter 165° ist bei reinen Ölen nahezu gleich.
  5. Aus dem Gehalte an Bornylacetat lassen sich in der Regel wichtige Schlüsse für die Beurteilung der Fichtennadelöle ziehen, daher soll der Estergehalt stets bestimmt werden.
  6. Die Bromzahl allein gibt keinen Aufschluß über die Reinheit eines Fichtennadelöles.
  7. Die Größe der Bromzahl wird vom Terpengehalt der Fichtennadelöle beeinflußt.
- Wie aus den Ausführungen des Vortr. zu erschen ist, kommt den chemisch-physikalischen Prüfungsmethoden bei der Untersuchung der Fichtennadelöle eine wichtige Rolle zu. Mit Hilfe dieser Methoden sind wir in der Lage, die richtige Beurteilung auch dieser Öle vorzunehmen.

## Aus den Sitzungen anderer Abteilungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

### 3. Physik.

#### Gemeinsame Sitzung der Abteilungen 1, 2, 3.

Prof. Einstein, Zürich: „Zum Gravitationsproblem.“ Das Erscheinungsgebiet der Physik, dessen theoretische Durchleuchtung zuerst gelang, war dasjenige der allgemeinen Massenziehung. Die Gesetze der Schwere und der Bewegungen der Himmelskörper wurden von Newton auf ein einfaches Gesetz der Bewegung des Massenpunktes und auf ein Gesetz der Wechselwirkung zweier gravitierender Massenpunkte reduziert. Diese Gesetze haben sich als derart exakt zutreffend erwiesen, daß vom Standpunkte der Erfahrung aus kein entscheidender Grund vorliegt, an der strengen Gültigkeit derselben zu zweifeln. Wenn trotzdem gegenwärtig kaum mehr ein Physiker sich finden lassen

dürfte, der an die exakte Gültigkeit jener Gesetze glaubt, so ist dies auf den umgestaltenden Einfluß zurückzuführen, den die Entwicklung unserer Kenntnisse von den elektromagnetischen Vorgängen in den letzten Jahrzehnten mit sich gebracht hat.

Auch die elektromagnetischen Vorgänge wurden auf Elementargesetze zurückgeführt, die möglichst genau nach dem Muster des Newtonschen Kraftgesetzes gebaut waren, wonach also elektrische Massen, magnetische Massen, Stromelemente, Fernwirkungen aufeinander ausüben, die zu ihrer Fortpflanzung durch den Raum keine Zeit brauchen. Die Maxwell'sche Theorie setzte an die Stelle der unvermittelten Fernwirkung eine Wirkung von Punkt zu Punkt, und vor 25 Jahren zeigte Hertz durch seine geniale Experimentaluntersuchung über die Ausbreitung der elektrischen Kraft, daß die elektrischen Wirkungen zu ihrer

Ausbreitung in der Tat Zeit brauchen. Dadurch wurde der Maxwellischen Theorie zum Siege verholfen, und die Unhaltbarkeit der Fernwirkungstheorie auf dem Gebiete der Elektrodynamik erwiesen. Naturgemäß wurde dadurch auch das Vertrauen in die Richtigkeit von Newton's Fernwirkungstheorie der Gravitation erschüttert, es brach sich die Überzeugung Bahn, daß Newton's Gravitationsgesetz ebensowenig die Erscheinungen der Gravitation in ihrer Gesamtheit umspanne, wie das Coulombsche Gesetz der Elektrostatik und Magnetostatik die Gesamtheit der elektromagnetischen Vorgänge. Daß Newton's Gesetz zur Berechnung der Bewegungen der Himmelskörper bisher hinreichte, ist darauf zurückzuführen, daß die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen jener Bewegungen klein sind. In der Tat kann man leicht zeigen, daß Himmelskörper, deren Bewegungen durch elektrische Kräfte bestimmt wären, die von auf den Himmelskörpern sitzenden elektrischen Ladungen herrührten, uns die Maxwellischen Gesetze der Thermodynamik nicht verraten würden, falls die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen jener Himmelskörper von derselben Größenordnung wären, wie bei den Bewegungen der uns bekannten Himmelskörper. Man würde unter Zugrundelegung des Coulombschen Gesetzes jene Bewegungen mit großer Genauigkeit darstellen können.

War somit das Vertrauen auf die umfassende Bedeutung des Newtonschen Fernwirkungsgesetzes erschüttert, so lagen zunächst doch noch keine direkten Gründe vor, die zur Erweiterung der Newtonschen Theorie zwangen. Ein solcher direkter Grund liegt aber heute für diejenigen vor, die an der Richtigkeit der Relativitätstheorie festhalten. Nach der Relativitätstheorie gibt es in der Natur kein Mittel, das uns gestatten würde, Signale mit Überlichtgeschwindigkeit zu senden. Es ist aber einleuchtend, daß wir bei strenger Gültigkeit von Newton's Gesetz die Gravitation dazu verwenden könnten, momentan Signale von einem Ort nach einem anderen entfernen zu senden, da die Bewegung einer gravitierenden Masse an einem Ort gleichzeitige Änderungen an einem anderen Orte zur Folge haben müßten.

Nun ist von Nordström eine Erweiterung der Gravitationstheorie aufgesetzt und mathematisch durchgeführt worden, die sich als verträglich mit der Relativitätstheorie erweist. Der Vortr. setzt die mathematischen Grundlagen dieser Erweiterung der alten Gravitationstheorie auseinander und zeigt, wie sie in sich vollständig durchsichtig ist und allen Bedingungen entspricht, die an eine Theorie der Gravitation beim heutigen Stande der Erfahrung gestellt werden können. Unbefriedigend bleibt in ihr nur ein Umstand, daß nämlich die Trägheit eines Körpers durch die übrigen Körper beeinflußt wird, aber doch nicht verursacht erscheint, denn der Trägheitswiderstand, den ein Massenpunkt einer Änderung seiner Geschwindigkeit entgegengesetzt, wird nach dieser Theorie um so größer, je weiter die übrigen Körper von ihm entfernt sind.

Instein hat nun den Versuch gemacht, die Relativitätstheorie selbst zu erweitern. Von dieser Erweiterung gibt er ein Bild in folgender Weise, das zugleich zeigen soll, inwiefern die Aufstellung der Relativitätstheorie empirisch gerechtfertigt ist.

Wenn sich jemand in einem gleichmäßig in gerader Linie fahrenden Eisenbahnwagen befindet, dessen Fenster verhängt sind, so ist es ihm unmöglich, darüber zu entscheiden, in welcher Richtung und mit welcher Geschwindigkeit der Wagen fährt; wenn von dem unvermeidlichen Rütteln des Wagens abstrahiert wird, so ist es nicht einmal möglich, zu entscheiden, ob der Wagen fährt oder nicht. Abstrakt ausgedrückt: Mit Bezug auf eine gegen das ursprüngliche Bezugssystem (Erdboden) gleichförmig bewegtes System (Wagen) sind die Gesetze des Geschehens die nämlichen, wie mit Bezug auf das ursprüngliche System (Erdboden); wir nennen diese Aussage das Relativitätsprinzip der gleichförmigen Bewegung. Man wird aber geneigt sein, hinzuzusetzen: anders freilich ist es, wenn der Eisenbahnwagen sich ungleichförmig bewegt, ändert der Wagen seine Geschwindigkeit, so erhält der Passagier einen Ruck, an dem er die Beschleunigung des Wagens zu fühlen bekommt. Abstrakt

gesprochen: Es gibt kein Relativitätsprinzip der ungleichförmigen Bewegung. Diese Schlußweise wäre aber nicht einwandfrei; denn es ist doch nicht sicher, ob der Insasse des Wagens den Ruck, den er verspürte, notwendig auf eine Beschleunigung des Wagens zurückführen muß. Daß dieser Schluß verfrüht ist, erkennt man aus folgendem Beispiele: Zwei Physiker, A und B, erwachen aus narkotischem Schlaf und bemerken, daß sie sich in einem geschlossenen Kasten mit undurchsichtigen Wänden befinden, versehen mit all ihren Apparaten. Sie haben keine Kenntnis davon, wo der Kasten angeordnet, bzw. ob und wie er bewegt ist. Sie konstatieren nun, daß Körper, die sie in die Mitte des Kastens bringen und loslassen, alle nach derselben Richtung — sagen wir nach unten — mit der allen gemeinsamen Beschleunigung fallen. Was können die Physiker daraus schließen? A schließt daraus, daß der Kasten ruhig auf einem Himmelskörper liege, und daß die Richtung nach unten diejenige nach dem Zentrum des Himmelskörpers sei, falls dieser kugelförmig sein sollte. B aber vertritt den Standpunkt, daß der Kasten durch eine außen an ihm angreifende Kraft in gleichförmig beschleunigter Bewegung nach „oben“ von der Beschleunigung erhalten sein könne; ein Himmelskörper brauche nicht in der Nähe zu sein. Gibt es für die beiden Physiker ein Kriterium, nach dem sie entscheiden könnten, wer recht hat? Wir kennen kein derartiges Kriterium, und es spricht manches dafür, daß es ein solches Kriterium nicht gibt. Ist es aber für die beiden Physiker wirklich prinzipiell nicht unterscheidbar, welche der beiden Auffassungen die zutreffende ist, so kommt der Beschleunigung ebenso wenig eine absolute physikalische Bedeutung zu, wie der Geschwindigkeit. Dasselbe Bezugssystem ist mit gleichem Rechte als beschleunigt oder als nicht beschleunigt zu bezeichnen; je nach der gewählten Auffassung hat man dann aber ein Gravitationsfeld als vorhanden anzusetzen, welches zusammen mit dem eventuellen Beschleunigungszustand des Systems die Relativbewegung freiwilliger Körper gegen das Bezugssystem bestimmt. Der Umstand, daß sich in nach unserer Auffassung unbeschleunigten Bezugssystemen die Körper bei Vorhandensein eines Schwerefeldes genau so verhalten, wie wenn das Bezugssystem beschleunigt wäre, drängt uns dazu, eine Ausdehnung des Relativitätsprinzips auf den Fall beschleunigter Bezugssysteme zu versuchen.

Zusammen mit Grobmann hat der Vortr. in der angedeuteten Richtung die Relativitätstheorie verallgemeinert und im Zusammenhang damit eine Erweiterung der Newtonschen Gravitationstheorie gegeben, deren mathematische Grundlagen er ausführlich darlegt. In dieser Theorie bewirkt die Anhäufung von Massen in der Umgebung eines ruhenden Massenpunktes eine Erhöhung seiner Trägheit. Dieses Resultat ist von hohem theoretischen Interesse; denn wenn die Trägheit seines Körpers durch Anhäufung von Massen in seiner Umgebung erhöht werden kann, so werden wir kaum umhin können, die Trägheit eines Punktes als durch die Existenz der übrigen Massen bedingt anzusehen. Die Trägheit erscheint so bedingt durch eine Art Wechselwirkung des zu beschleunigenden Massenpunktes mit allen übrigen Massenpunkten. Dieses Resultat erscheint recht befriedigend, wenn man sich folgendes überlegt. Von Bewegung und von Beschleunigung eines Körpers an sich zu reden, hat keinen Sinn; man kann nur von Bewegung bzw. Beschleunigung eines Körpers relativ zu anderen Körpern sprechen, und dasselbe dürfte auch von dem Trägheitswiderstand gelten, dem die Körper eine Beschleunigung entgegensetzen; es ist a priori zu erwarten, wenn auch nicht gerade logisch notwendig, daß der Trägheitswiderstand nichts anderes sei als ein Widerstand gegen Relativbeschleunigung des betrachteten Körpers gegenüber der Gesamtheit aller übrigen.

Die Gleichungen, zu der man bei der skizzierten Erweiterung der Relativitätstheorie gelangt, sind recht kompliziert, sie folgen aber aus den Grundlagen unter Verwendung von erstaunlich wenigen Hypothesen, und in dem sie der Auffassung von der Relativität der Trägheit genügen, scheinen sie einen Vorzug vor der Nordströmschen Theorie zu haben. Ob freilich der von Nordström oder der von Einstein eingeschlagene Weg im wesentlichen der Na-

tur entspricht, ist nach dem heutigen Stande der Erfahrungen nicht möglich zu sagen, darüber müssen Aufnahmen von neben der Sonne erscheinenden Sternen bei Sonnenfinsternissen entscheiden. Hoffentlich führt die Sonnenfinsternis des Jahres 1914 schon die wichtige Entscheidung herbei.

#### Abteilung 11.

##### Mineralogie und Geologie.

Prof. Dr. A. Redlich, Prag: „Vorkommen, Entstehung, Verwertung des Magnesits.“ Einer Einladung der deutschen mineralogischen Gesellschaft folgend, übernahm Prof. Karl A. Redlich das Referat: „Über Vorkommen, Entstehung und Verwertung des Magnesits.“ Der Referent, der seit vielen Jahren der österreichischen Magnesitindustrie nahesteht, hatte durch diese Stellung wie kein anderer Gelegenheit, auch der wissenschaftlichen Erforschung dieses Gebietes nahezutreten und daher die Möglichkeit erlangt, dem im Laboratorium arbeitenden Chemiker und Mineralogen ein reiches Naturbeobachtungsmaterial zu liefern, das stets die Basis für das Experiment sein muß. — Der Magnesit oder das Magnesiumcarbonat findet sich in der Natur fast nie rein, bildet vielmehr mit dem Siderit, dem Eisencarbonat, eine geschlossene chemische Reihe und ist, wo er als Gestein auftritt, stets durch Kalk, Kieselsäure und Tonerde mehr oder weniger verunreinigt. Vom genetischen Standpunkt muß man den amorphen und krystallinen Magnesit unterscheiden. Der amorphe Magnesit ist wahrscheinlich als ein Absatz heißer Quellen in basischen Eruptivgesteinen zu betrachten, so zwar, daß die als letzte Emanationen folgenden kohlensäurehaltigen Wässer das Magnesium ausgelaugt und als Carbonat zum Absatz gebracht haben, ähnlich dem Strudelstein (Aragonit) der Karlsbader Quellen. Seine Verwendung in der Industrie besteht hauptsächlich als Zusatz zum Sorrelzement, da er unvergleichlich rascher bindet als die aus der krystallinen Varietät erzeugte kaustische Masse.

Der krystalline Magnesit findet sich als Mineral auf Salzlagerstätten, ferner im Kontakt mit Serpentin und manchmal in diesem selbst, vor allem aber ist er ein Umwandlungsprodukt des Kalks durch Zufuhr magnesiareicher Wässer. Als solcher ist er bis jetzt, soweit die Abbauwürdigkeit in Betracht kommt, auf die österreichischen Alpen beschränkt, bildet daher einen wichtigen Exportartikel unserer Monarchie, da er als feuerfestes Material unübertroffen dasteht. Mächtige Stöcke begleiten die nördlichen Kalkalpen von Gloggnitz bis Tirol, aber auch in dem mittleren und südlichen Teil unserer Alpen hat er seine Vertreter. Der Vortr. schließt schließlich im Detail eines der Hauptvorkommen in der Veitsch bei Mitterdorf, das im Anschluß an den Naturforscher- und Ärztetag unter seiner Leitung besichtigt werden soll.

K. Endell, Berlin: „Über Diffusionserscheinungen in Silicatschmelzen bei höheren Temperaturen.“ Diffusionsbewegungen, wenn auch in geringerem Maße als in Gasen und Flüssigkeiten, sind in amorph- und krystallisiert-festen Stoffen bei Temperaturerhöhung vielfach nachgewiesen worden. Die dadurch bedingte Stoffwanderung spielt bei der Bildung und Umbildung von Mineralien und Gesteinen in der Natur eine große Rolle. Zahlreiche Hinweise auf derartige Vorgänge können auch der keramischen und metallurgischen Erfahrung entnommen werden.

1. Konzentrisch-rhythmisiche Bildungen, entstanden durch Diffusionswirkung bei der Entglasung natürlicher (Obsidian) und künstlicher Silicatgläser (besonders  $ZnO$ ,  $SiO_2$  und  $WO_3$  enthaltender Porzellanglasuren), werden beschrieben, durch Übersättigung und nachträgliche Keimisolierung (nach dem Vorgang von R. E. Liesegang<sup>1)</sup>) zu erklären versucht und mit den ähnlichen Gesteinstexturen der Kugelgranite in Zusammenhang gebracht.

2. Stoffwanderung infolge von Diffu-

sion beim Kontakt fester krystallisierter basischer Stoffe mit sauren Silicatschmelzen. Oberhalb  $1300^\circ$  diffundieren  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  (nach zunehmender Reichweite der entstehenden farbigen Höfe geordnet) in Mikroklimschmelzen. Es wird die Wechselwirkung zwischen aus Marmor entstandenen  $CaO$  und Mikroklimschmelzen in dem Temperaturintervall  $1300-1500^\circ$  bei verschieden langer Dauer der Einwirkung verfolgt. Die Analyse des bei  $1450^\circ$  aus beiden Bestandteilen gebildeten gelben Glases läßt infolge der elektrolytischen Dissoziation der Mikroklimschmelzen auf ungleiche Diffusion einzelner Komponenten schließen.  $Na_2O$  und  $SiO_2$  bzw. die entsprechenden Ionen scheinen rascher gewandert zu sein als die anderen Bestandteile. Die Versuche können der von A. Harker<sup>2)</sup> auf Grund von Beobachtungen in der Natur aufgestellten Theorie ungleicher Diffusion einzelner Bestandteile bei der Entstehung von Mischgesteinen (hybrid rocks) als Stütze dienen.

3. Bildung von Zink- und Magnesiasilicaten, sowie Magnesia-aluminat im festen Zustande. Die bei Eozoon canadense und an kalkhaltigen Monte-Sommaauswürflingen besonders von H. J. Johnston-Lavis<sup>3)</sup> beschriebenen konzentrisch-rhythmisichen Bildungen von Olivin und Spinell in körnigem Kalk bzw. Dolomit deuten auf Entstehung dieser Mineralien im festen Zustande hin. Durch einfaches Erhitzen der entsprechenden Carbonate und Sulfate mit  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  hat J. W. Cobb<sup>4)</sup> nachgewiesen, daß sich verschiedene Kalksilicate und -aluminate, sowie Natriumsilicate und -aluminate unterhalb der Schmelztemperaturen ihrer Eutektiken bilden können. Das Fortschreiten der Silicatbildung wurde durch die Menge der in kalter normaler Salzsäure löslichen Kieselsäure verfolgt, die aus den gebildeten, leicht zersetzbaren Ca- bzw. Na-Silikaten stammte. In analoger Weise konnten vom Vf. durch 24ständiges Erhitzen auf  $1200^\circ$  im Platinschiffchen aus den Mischungen von  $ZnO$  bzw.  $MgO$  mit  $SiO_2$  Silicate erhalten werden. In Übereinstimmung mit den Cobbschen Ergebnissen entstanden auch hier beim Verhältnis  $ZnO : SiO_2 = 1 : 1$  zunächst basische (wahrscheinlich Ortho-) Silicate. In einer äquimolekularen Mischung von  $MgO$  und  $Al_2O_3$  hatte sich nach 24ständigem Erhitzen auf  $1200^\circ$  ca. 90%, in n-HCl unlöslicher Spinell gebildet. Sämtliche Pulver waren nach dem Erhitzen völlig locker. Erst geringe Mengen von Schmelzmitteln, wie Lithiummolybdat, Natriumwolframat oder Borsäure bedingen ein Zusammenbacken und lassen gleichzeitig sichtbare Krystalle entstehen. Derartige, die Schmelztemperatur erniedrigende Stoffe sind in der Natur stets vorhanden und ermöglichen dadurch die oft schöne Ausbildung der Kontaktmineralien. In der Technik spielen sich ähnliche Reaktionen ab in den Schamottemuffeln der Zinkdestillation (Zinksilicat, Zinkspinell) und in den Magnesitsteinen der Martinstahlöfen (Olivin, Pyroxen, Spinell, Magnesiaferrit). Diese Reaktionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur werden zurzeit quantitativ näher verfolgt.

#### Abteilung 14.

##### Anthropologie und Prähistorie.

Dr. Georg Kyrie: „Versuch einer Berechnung der ausgebrachten Metallmengen aus den prähistorischen Kupfergruben in den Salzburger Alpen.“ Der Vortr. bespricht einleitend die Abbaumethoden der am Ende des zweiten Jahrtausends v. Chr. betriebenen ausgedehnten Kupferbergwerke, die Erzaufbereitung und ihre Verhüttung.

Aus den erhaltenen Schlackenmengen einerseits, der annähernden Kenntnis des Verhältnisses der Schlacken zum ausgeschmolzenen Kupfer andererseits, läßt sich ungefähr die Menge gewonnenen Kupfers berechnen. Sie beträgt für das größte der Bergwerke (Mitterberg) rund

<sup>2)</sup> A. Harker, Natural History of igneous Rocks. 1909 358ff.

<sup>3)</sup> H. J. Johnston-Lavis und J. D. Gregory: Scient. Trans. R. Dubl. Soc. V. 1884 259ff.

<sup>4)</sup> J. W. Cobb: Journ. Chem. Industr. 1910 69, 250, 335, 399, 608, 799.

<sup>1)</sup> R. E. Liesegang, Geologische Diffusionen. Dresden. 1913.

100 000 kg, welches Quantum etwa verdoppelt werden muß, da die anderen drei bekannten Bergwerke zusammen an nähernd die Größe des vom Mitterberge erreichen.

Es wurden somit in einer Zeit von etwa 300 Jahren 200 000 kg Kupfer ausgebracht, ein schöner Beweis für die rührige und emsige Tätigkeit der urgeschichtlichen Bergleute.

**Dr. Georg Kyrie:** „*Die urgeschichtliche Besiedelung des Kronlandes Salzburg.*“ Der Vortr. bespricht einleitend die geographische Gliederung des Landes, kommt dann auf die Verteilung der Funde in den einzelnen urgeschichtlichen Perioden zu sprechen, wovon besondess der am Ende des 2. Jahrtausends v. Chr. betriebene ausgedehnte Kupferbergbau südlich von Bischofshofen und der im 1. Jahrtausend v. Chr. betriebene Salzbergbau am Dürsenberg hervorzuheben ist. Von diesen beiden Industriezentren wird insbesondere die Besiedelung des Landes in dieser Zeit bedingt, während im 3. Jahrtausend v. Chr. die großen Pfahlbauansiedelungen der oberösterreichischen Alpenseen ihren deutlichen Einfluß erkennen lassen.

#### Abteilung 16.

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

**Dr. Albert Neuburger,** Berlin: „*Der Essig des Hannibal.*“ *Livius* berichtet im 21. Buche Kapitel 37 seiner Römischen Geschichte, daß Hannibal bei seinem so berühmt gewordenen Übergang über die Alpen im Jahre 218 v. Chr. die im Wege stehenden Felsen durch „Feuer und Essig“ aus dem Wege geräumt habe. Es handelt sich hier um eine Stelle in *Livius'* Schriften, die bereits reichlich kommentiert, aber niemals vollkommen erklärt worden ist. Die bedeutendsten Sprachforscher und Chemiker haben sich damit beschäftigt, zu ermitteln, was denn dieser „Essig“ (acetum) des Hannibal gewesen sein könne. Während die einen „aceta“ lesen und darin eine Art Eispickel sehen, glauben andere, daß es sich um ein Lötrohr, wieder andere aber, daß es sich um wirklichen Essig gehandelt habe. Insbesondere hat der bekannte Forscher auf dem Gebiete der Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik Hermann Schele in Kassel eine große Anzahl von Beweisen dafür beigebracht, daß hier tatsächlich Essig angewendet wurde, der damals bereits, insbesondere in Weinbauenden Gegenden, in großen Mengen hergestellt wurde. Der Vortr. wendet sich nun gegen diese Annahme und zeigte zunächst an der Hand chemischer Berechnungen, daß zum Auflösen einer verhältnismäßig geringen aus Kalk bestehenden Felsenmasse so ungeheure Mengen von Essig nötig gewesen wären, daß die Möglichkeit ihres Transportes zu damaliger Zeit als völlig ausgeschlossen erscheinen muß. Des weiteren weist er nach, daß die Vornahme derartiger Lösungen von Gesteinen durch Essig das Heer in ganz ungeheurem Maße selbst dann hätte aufhalten müssen, wenn es sich auch nur um Blöcke von verhältnismäßig geringem Umfang gehandelt hätte. Endlich aber wird noch der Beweis erbracht, daß ein Lösen auch aus geologischen Gründen unmöglich erscheinen muß. Der Weg, den Hannibal bei seinem Zuge über die Alpen nahm, steht nicht genau fest. Es stehen sich auch hier die verschiedensten Ansichten gegenüber. Alle Forscher sind jedoch darüber einig, daß nur die Ostalpen bzw. gewisse Teile der östlichen Zentralalpen in Frage kommen können. Die in Betracht kommenden Wege führen aber durchweg durch Gebiete, die zu den Gneis- oder den Schieferalpen gehören, und in denen Kalkeinsprengungen selten sind. Dann ließ sich der weiche Kalk mit den damaligen Werkzeugen entschieden leichter aus dem Wege räumen, als der harte Gneis, der sich in Essig überhaupt nicht auflöst, so daß schon aus diesen Gründen die Annahme der Verwendung von Essig als hinfällig erscheinen muß. Da aber die Karthager den Unterschied zwischen Gneis und Kalk überhaupt nicht gekannt haben dürften, und da sich, wie schon erwähnt, der Kalk auf ihrem ganzen Wege nur in minimalen Spuren findet, so dürfen sie ihre ersten Lösungsversuche unter Verwendung von Essig, wenn sie solche überhaupt anstellten, mit großer Wahrscheinlichkeit

keit am Gneis gemacht haben. Die dann eintretende Erfolglosigkeit ihrer Bemühungen müßte sie belehrt haben, daß ein Lösen der Felsen mit Essig selbst unter Verwendung von Feuer ganz unmöglich ist. Es ergibt sich somit aus chemischen, physikalischen, technischen und geologischen Gründen, daß Hannibal keinen Essig zur Anwendung gebracht haben kann, und die betreffende Stelle im *Livius* erscheint somit auch heute noch vollkommen ungeklärt.

#### Abteilung 18.

##### Physiologie und physiologische Chemie.

**Dr. Franz Edler von Hoefft,** Wien: „*Vorläufiger Bericht über einige neue Ergebnisse der Biokolloidchemie.*“ Nachdem im letzten Menschenalter durch höchst überraschende Erfolge der organischen Synthese auf Gebieten, die man ehedem hierfür ganz unzugänglich hielt, wie Alkaloide, Kohlehydrate und Eiweißkörper, die Wissenschaft ein mächtiges Stück vorwärts gebracht war, wobei der Name E. Fischer vor allen als Stern erster Größe glänzt, hat sich in den letzten Jahren ein neuer Mitstreiter in dem Kampfe um den Schleier des Geschehens und Werdens in der organischen Natur gemeldet, die Kolloidchemie. Neben W. O. Ostwald, Weinmann, Perrin, M. H. Fischer ist es besonders Wolfgang Pauli und seine Schule, die speziell auf dem Gebiete der Biokolloide höchst überraschende Erfolge erzielt haben, die geeignet erscheinen, die Errungenschaften der Synthetiker in glänzender Weise zu bestätigen und zu ergänzen. Die Beziehungen zwischen Struktur des Eiweißes, der elektrischen Ladung, sowie der Einfluß von Säuren und Basen sind in eingehender Weise klar gelegt, indem das optische, elektrische und sonstige kolloidchemische Verhalten geprüft wurde. Es ist die Hoffnung gestattet, daß in Bälde auch der Einfluß der Salze vollständig klar gemacht sein wird, worauf die wissenschaftliche Fundierung der Kolloidchemie des Eiweißes voilendet ist. Daß sich die genannten Methoden mit großem Erfolg auch auf andere Biokolloide anwenden lassen, folgt aus einer demnächst erscheinenden Arbeit von M. Samec und F. v. Hoefft über Stärke, wodurch auf kolloidchemischem Wege ganz überraschendes Licht auf die Struktur dieses für die Physiologie, Botanik und organische Chemie so wichtigen Körpers wie auf die widersprechenden Resultate anderer Forscher, die sich dadurch erklären, geworfen und sogar ein Teil des Weges zur Synthese klar gelegt wird.

Man hat schon lange beobachtet, daß in der Stärke speziell aus Kartoffeln sich stets auch anorganische Salze hauptsächlich Phosphate finden, doch hielt man dies für eine bloß zufällige adsorptive Verunreinigung, die man durch verschiedene Methoden zu entfernen strebte. Den ersten Erfolg auf diesem Gebiete erzielten Wolff und Fernbach, die durch Vorbehandlung mit schwacher Salzsäure und gründliches Auswaschen mit Wasser den basischen Teil der Elektrolyte entfernen konnten. Noch weiter gelang es G. Malfitano, die Entaschung zu treiben durch mehrmaliges (fünf- bis sechsmal) Lösen und Ausfrieren, wobei er das Ausfrieren für das wirksame Moment hielt. Wir studierten nun die Viscositätsänderung verschieden lang gealterter und verschieden lang und hoch erhitzter Stärkelösungen, sowohl allein als bei Gegenwart von Säuren und Basen, und verglichen diese auch mit nach Wolff - Fernbach und Malfitano - Moschkoff behandelten Stärken. Hierbei zeigten alle Lösungen analoge Abnahme der Viscosität und abnehmende Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur, wobei in gleichen Zeiten bei konstanter Temperatur in verschiedenen konzentrierten Lösungen der gleiche Bruchteil der Anfangsviscosität verschwindet. Parallel mit der Viscositätsabnahme sinkt der elektrische Widerstand, die Alkoholfällbarkeit und die elektrische überführbare Menge; der osmotische Druck sinkt hierbei nur wenig, während die optische Drehung ein wenig steigt. Die titrierbare Säure nimmt zu. Das Stärkekorn (auch zerrieben) gibt bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Elektrolyte an Wasser ab. Die Abgabe derselben erfolgt stärker erst vom Quellungspunkte an. Parallel hiermit

ändert sich sprungweise das Aufnahmevermögen der Stärkekörner für Wasser. Sowohl unsere, als die sich oft scheinbar widersprechenden Beobachtungen anderer Forscher (Roux-Gruzecka und Fournard beim Amylopektin) erklären sich, wenn wir annehmen, daß in der nativen Stärke ein Amylophosphat, wahrscheinlich ein Kalisalz, identisch mit dem vorgenannten Amylopektin, vorhanden ist, das aus Amylosen, die esterartig an Phosphorsäure gebunden sind, besteht, und einer Verseifung unterliegt, die namentlich bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von H- und OH-Ionen (letzteres von uns zuerst nachgewiesen) sehr beschleunigt wird. Bei der Salzsäurebehandlung nach Wolff-Fernbach werden daher die Kationen, wahrscheinlich hauptsächlich Kalium, zunächst abgespalten, und es entsteht die freie Amylophosphorsäure, die aber viel weniger widerstandsfähig gegen Verseifung ist, als wie ihr Salz (Autokatalyse), daher diese schon bei kürzerem Lösen als bei der nativen Stärke fast bis zu Ende abläuft. Aus unseren Beobachtungen beim Lösen durch 6 Stunden bei 120° folgt weiter, daß beim Entaschen von Malfitano nicht das Ausfrieren, sondern die beim Lösen erfolgende Verseifung der maßgebende Vorgang ist. Die Scheidung in Amylophosphat und Amylosen entspricht auch A. Myers-A- und B-Amylose. Es scheint bereits beim lufttrockenen Lagern sowohl der geschlängelten Stärkekörner als der Kartoffeln eine langsame Verseifung vor sich zu gehen. Ebenso ist die Beschaffenheit des Schlammwassers von Einfluß auf das Handelsprodukt der Stärke. Wegen näherer Angaben muß auf die Tabellen und Kurven der Originalarbeit verwiesen werden. Auf Grund dieser Resultate sind auch erfolgversprechende Versuche zu einer Synthese der kleisterbildenden Stärke aus den Amylosen im Gange.

Auch der Nutzen einer Kali- und Phosphatdüngung für die Stärkebildung wird dem Verständnis näher gebracht.

Unsere Resultate über die Stärke werfen vielleicht auch ein Licht auf die jetzt viel diskutierte Beri-Berikrankheit, die auf einem gestörten Phosphorstoffwechsel zu beruhen scheint.

Auch auf dem Gebiete der kolloidchemischen Untersuchung des Blutes von Kranken und Gesunden lassen sich wertvolle Folgerungen ziehen. Wertvoll besonders dadurch, daß sie in Zukunft zu einer exakt wissenschaftlichen Fundierung der Medizin beitragen werden. M. H. Fischer hat durch eine Reihe Arbeiten gezeigt, welche bemerkenswerten Erfolge durch die Kolloidchemie des Eiweißes jetzt schon zu erwarten sind. Seine Arbeiten über Nephritis war der Anlaß, daß M. Samec und L. Wutschere eine Prüfung des Blutserums von Kranken und Gesunden nach den Paulischen Methoden in Angriff nahmen, um zu sehen, ob die von Fischer im Eiweiß der Niere nachgewiesenen Erscheinungen nicht auch von einer parallelen Veränderung begleitet sind. Die nicht abgeschlossenen vom Vf. wieder aufgenommenen Arbeiten ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß bei Kranken ganz spezifische Unterschiede im kolloidchemischen Verhalten des Blutserums auftreten. So bei Nephritis, Tuberkulose, Krebs, Skorbut, Intoxikationen usw. Bei der Schwierigkeit der Blutbeschaffung beschränkte sich Vf. zunächst auf die Untersuchung von Nephritis. Es wurden vorläufig 8 Gesunde 8 Nephritiker gegenübergestellt. Die Arbeitsweise war folgende: Durch Venenpunktion, die nicht nur selbstverständlich aseptisch, sondern auch chemisch rein vorgenommen werden mußte, da schon Spuren von Salzverunreinigungen kolloidchemisch stark einwirken, wurden 15—20 ccm Blut entnommen, 24 Stunden stehen gelassen, der Blutkuchen abzentriifugiert und das Serum unter Toluol aufbewahrt. Nach Bestimmung des Trockengehaltes wurde in 1%iger Lösung die Alkoholfällbarkeit in 1, 2, 3, und 5%iger Lösung, die Hitzekoagulation in  $\frac{1}{2}\%$ iger, die elektrische Leitfähigkeit und in einzelnen Fällen der Blutkuchenfeuchtigkeitsgehalt, sowie Viscosität und osmotischer Druck bestimmt. Als die handlichsten Methoden, die zu diagnostischen, vielleicht auch therapeutischen Zwecken auch in der Hand des praktischen Arztes brauchbar wären, erwiesen sich Alkoholfällbarkeit und Hitzekoagulation. Die erstere wurde durchgeführt, indem das dreimal durch dasselbe Filter filtrierte Serum (zum Abscheiden des trübenden Globulins) mit destilliertem

Wasser auf 1% verdünnt und zu je 1 ccm in fünf Probebläsern verteilt wurde.

Es wurden hierauf 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 ccm 96%igen Alkohols der Reihe nach in die Gläschen pipettiert, geschüttelt und, wenn keine Trübung auftrat, dies Verfahren fortgesetzt, bis bei der höchsten Konzentration Trübung auftrat. Durch vorsichtiges Zusetzen von Alkohol zur nächstniedrigeren Konzentration gelang es, sehr genau zu konstatieren, wann unter Berücksichtigung der Zeit die erste deutliche Trübung auftrat. Zur Hitzekoagulation wurde in gleicher Weise filtriert, auf 5% verdünnt, und die Probe in zwei Probegläschen geteilt, wobei das eine in ein Wasserbad gebracht wurde, das von 50° aufwärts so langsam erwärmt wurde, daß zur Erhöhung der Temperatur um 1° eine Minute erforderlich war. Das zweite Gläschen diente zur Kontrolle, indem als Koagulationstemperatur diejenige betrachtet wurde, bei welcher in Soffittebeleuchtung ein deutslicher Unterschied der beiden Gläschen bemerkbar wurde.

Wie sich aus der Originaltabelle ergibt, in der 8 Nephritiker 8 Gesunde gegenübergestellt sind, ist bei allen Nephritikern die Koagulationstemperatur stark herabgesetzt, die Alkoholfällbarkeit und die elektrische Leitfähigkeit stark gesteigert.

Eine zweifelfreie Deutung dieser Ergebnisse ist vorläufig nicht möglich. Zur Bestimmung des physikochemischen Zustandes von Eiweiß ist neben Alkoholfällbarkeit, Hitzekoagulation, genauer Kenntnis der Viscosität und des elektrochemischen Verhaltens auch genaue Kenntnis von Art und Kombination der begleitenden Elektrolyte notwendig. Von diesen Faktoren wurde die Viscosität in manchen Fällen bestimmt, zeigte jedoch, wie schon früher bekannt, kein eindeutiges Verhalten, vor allem aber keine nennenswerte Verschiedenheit zwischen normalem und Nephritiker serum. Da uns die Viscosität vor allem die Hydrationsverschiedenheit anzeigt, die andererseits durch Erhöhung der Alkoholfällbarkeit experimentell verfolgbar ist, können wir vorläufig in der erhöhten Alkoholfällbarkeit nicht im ganzen Umfange den Ausdruck einer durch Elektrolytwandel bedingten Zustandsänderung der Serumproteine erblicken. Wahrscheinlicher erscheint es demnach, daß auch substantielle Veränderungen der Blutbestandteile dieses Resultat bedingen, und hier dürfte vor allem die wiederholt nachgewiesene Globulinvermehrung am Resultat beteiligt sein. Mit diesem Gedanken läßt sich der Befund, daß ein durch Dialyse von Elektrolyten befreites Nephritiker oder gesundes Serum keine Unterschiede in der Alkoholfällbarkeit zeigt, insofern vereinigen, als bei der Dialyse durch Salzverarmung ein großer Teil des Globulins eben ausfällt. Wenn diese vorläufige Mitteilung dazu führt, daß auch andere auf diesem aussichtsreichen Gebiete zum Segen der Wissenschaft und der leidenden Menschheit ihre Bestrebungen konzentrieren, läßt sich ein großer Fortschritt auf kolloidchemischer Basis erwarten, und es wäre der Zweck dieser Worte erfüllt, denn nicht zum letzten erklärt sich der überwiegende Einfluß der formalen philologisch-juristischen Weltanschauung gegenüber der naturwissenschaftlichen dadurch, daß gerade auf dem Gebiete der Biologie noch allzuoft die exakten Wissenschaften ein non liquet sprechen müssen.

Prof. Theodor Panzer, Wien: „Über Diastase.“ Der Vortr. faßt die Ergebnisse seiner Versuche über die Einwirkung gasförmiger Reagenzien auf Diastase zusammen. Unter anderem gelang es, Diastase, welche durch Kochen mit Wasser unwirksam gemacht worden war, durch Behandlung mit solchen gasförmigen Reagenzien wieder wirksam zu machen. Es gelang aber auch, einzelne Kohlenhydrate durch die gleiche Behandlung in Stoffe umzuwandeln, welche in geringem Grade diastatische Wirkung zeigten.

M. Weiß, Wien: „Demonstration einer colorimetrischen Methode zur quantitativen Histidinbestimmung“ (nach gemeinschaftlichen Versuchen mit N. Sobolew). Das colorimetrische Verfahren zur quantitativen Histidinbestimmung, welches ich mir zu demonstrieren erlaube, beruht auf der Eigenschaft dieses Körpers, sich mit Diazoniumverbindungen zu roten Farbstoffen zu kuppln. Wir benützen folgende

Reagenzien: A. Acid. sulfanil. 4,0, Ac. hydr. conc. pur. 40,0, Aq. dest. 400,0; B.  $\frac{1}{2}\%$  Natriumnitritlösung; C. 10% Soda-lösung. Die Diazotierung erfolgt durch Hinzufügung von 2 Volumteilen B zu 1 Volumteil A. Eine 1 : 10 000 Histidin-lösung — durch Chloroformzusatz konserviert — dient zur Herstellung einer Standarddiazoreaktion. 10 ccm dieser Histidinlösung + 1,5 ccm des nach obiger Vorschrift diazotierten Reagenses A + 3 ccm der Sodalösung geben eine Diazoreaktion, welche als optimal bezeichnet wird, d. h. sie stellt bei reiner roter Farbe eine haltbare Reaktion dar. Reine Lösungen von Histidin werden auf ihren Gehalt an diesem Körper in der Weise geprüft, daß sukzessive so lange verdünnt wird, bis eine Verdünnung — stets bei gleichartiger Ausführung der Diazoreaktion — optimale Reaktion gibt, welche sich beim colorimetrischen Vergleich als identisch mit der Standardreaktion erweist. Bevor man mit der Bestimmung beginnt, ist die Flüssigkeit mittels Soda resp. verdünnter Schwefelsäure genau zu neutralisieren. Die Menge der vorgelegenen Flüssigkeit multipliziert mit der Verdünnungszahl und dividiert durch 10 000 ergibt den gesuchten Wert als Histidinmonochlorhydrat.

Haben wir es mit Histidinlösungen zu tun, über deren Reinheit wir nichts Sichereres wissen, so überzeugen wir uns zunächst von der Abwesenheit von Tyrosin, welches eine ähnliche Diazoreaktion gibt wie Histidin, durch das Fehlen der Millonschen Probe. Mit Rücksicht darauf, daß nicht ganz reine Histidinlösungen fast immer auch Substanzen enthalten, die auf die Diazoreaktion des Histidins hemmend wirken, indem sie sich selbst mit der Diazobenzolsulfosäure zu gelben Farbstoffen verbinden, wird das oben für reine Histidinlösungen angegebene Verfahren in solchen Fällen folgendermaßen modifiziert: Die Standarddiazoreaktion — ausgeführt wie oben — wird auf 20 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt. Jede Diazoreaktion, welche darauf geprüft werden soll, ob sie der Standardreaktion entspricht, muß infolgedessen auch auf 20 ccm Gesamtflüssigkeit mittels Wasser aufgefüllt werden. Die Menge der notwendigen Diazobenzolsulfosäure beträgt aber nun mehr als bei reinen Histidinlösungen, also mehr als 1,5 ccm, weil zur Absättigung der hemmenden Substanzen eine gewisse Quantität dieses Reagens vorhanden sein muß. Welche Quantität Diazobenzolsulfosäure notwendig ist, wird durch Aufstellung einer Skala von Diazoreaktionen ermittelt, in welcher die Reagensmengen vom zulässigen Maximum 7 ccm bis zum Minimum 1,5 ccm, um  $\frac{1}{2}$  ccm variierend abfallen. Die optimale Reaktion entspricht wieder der 1 : 10 000 Histidinlösung. Sie wird also jetzt nicht nur durch Variation der Konzentration, sondern auch durch Variation der Reagensmengen zu erreichen getrachtet. Je reiner die vorliegende Histidinfraktion ist, eine um so geringere Menge von Diazobenzolsulfosäure ist erforderlich, weil mit der Reinheit der Histidinlösung die hemmenden Substanzen immer mehr zurücktreten. In demselben Maße nähert sich die notwendige Menge der Diazobenzolsulfosäure der Quantität 1,5 ccm, wie sie für reine Histidinlösungen erforderlich ist, und um so mehr vereinfacht sich das Verfahren. Das Ende der notwendigen Verdünnungen wird dadurch angezeigt, daß die unmittelbar nächste Verdünnung nach jener, welche optimale Diazoreaktion ergab, schon eine schwächere Reaktion zeigt.

R. Willheim, Wien: „Zur Chemie des Caseins aus Frauen- und Kuhmilch.“ Im ersten Teil seiner Ausführungen geht der Vortr. von der verschiedenen Wertigkeit von Frauen- und Kuhmilch in der Säuglingsernährung aus. Diese Tatsache stellt den physiologischen Chemiker vor das Problem, nach chemischen Unterschieden zwischen diesen beiden Milcharten, insbesondere zwischen den Caseinen derselben zu forschen.

Die diesbezüglichen sehr zahlreichen Untersuchungen hatten nun bisher im großen und ganzen sehr wenig Erfolg; abgesehen von der von Roehm an festgestellten Tatsache, daß nach dem Ausfall der Molischreaktion dem Frauenmilchcasein ein Kohlenhydratkomplex eigen ist, während dem Kuhmilchcasein ein solcher völlig oder fast völlig fehlt, ist es bisher nicht gelungen, einwandfreie und konstante Unterschiede zwischen den beiden Eiweißkörpern zu finden. Die Ursache dieses geringen Effektes der Forschung

mag wohl ihren Grund darin haben, daß der physiologischen Chemie eigentlich noch immer Methoden mangeln, um in wenig eingreifender Weise in die Struktur der Eiweißmoleküle genaueren Einblick zu gewinnen.

Einen Fortschritt in dieser Hinsicht scheint eine Methodik zu bedeuten, die von Obermayr und dem Vortr. vor etwa 2 Jahren in die chemische Eiweißuntersuchung eingeführt wurde.

Diese Autoren haben das Prinzip der von Sörensen zum Zwecke der Bestimmung von Aminosäuren angegebene Formoltitration dazu verwendet, um die in einer bestimmten Eiweißmenge vorhandenen endständigen Aminogruppen quantitativ zu bestimmen.

Der Quotient aus der in der betreffenden Eiweißmenge enthaltenen Menge Gesamtstickstoff durch die auf diesem neuen Wege gefundene Zahl der endständigen Aminogruppen, also ein Wert, der angibt, auf wieviel Atome Gesamtstickstoff eine endständige  $\text{NH}_2$ -Gruppe kommt, wurde als Aminoindex des betreffenden Eiweißstoffs bezeichnet. Es stellte sich bald heraus, daß dieser Aminoindex bei verschiedenen Eiweißkörpern verschieden ist. Ja es gelang Obermayr und Willheim sogar, durch Bestimmung dieser Größe Unterschiede zwischen bloß artverschiedenen im übrigen gleichen Serum-Eiweißkörpern zu finden. Das bedeutet also eine chemische Differenzierung auf einem Gebiete, wo Unterschiede bisher bloß auf biologischem Wege (Immunitätsreaktionen) nachweisbar waren.

Der Vortr. hat nun mit Hilfe dieser Methodik auch die beiden in Rede stehenden Caseine untersucht, und in der Tat zeigte sich ein evidenter Unterschied: Der Aminoindex des Kuhmilchcaseins beträgt ca. 17,3, der des Frauenmilchcaseins ca. 19,2.

Das heißt also, daß im Kuhmilchcasein auf ca. je 17, im Frauenmilchcasein jedoch auf ca. 19 Gesamtstickstoffatome 1 endständige  $\text{NH}_2$ -Gruppe kommt. Dieser Unterschied erwies sich bei wiederholten Untersuchungen als völlig konstant und liegt ganz außerhalb der Fehlerbreite der Methodik.

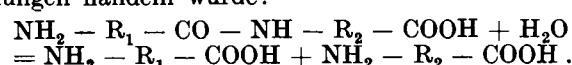
Es ist sonach gelungen, einen rein chemisch definierten strukturellen Unterschied zwischen dem Casein der Frauen- und dem der Kuhmilch nachzuweisen.

Im 2. Teil seiner Ausführungen beschäftigt sich der Vortr. mit der Labgerinnung. Das Wesen dieses seit den ältesten Zeiten bekannten Vorganges ist bis heute nicht geklärt.

Nur so viel erscheint durch die Untersuchungen Hammarskjöld gesichert zu sein, daß es hierbei zur Abspaltung eines albumosenartigen Körpers, des Molkeneiweißes, aus dem Komplex des Caseinmoleküles kommt.

Der Vortr. hat nun auch die Labgerinnung formolitrimetrisch verfolgt und dabei feststellen können, daß erstens das Molkeneiweiß einen viel niedrigeren Index hat als das Casein, was mit der Annahme, daß es sich hier in der Tat um einen verhältnismäßig einfacher gebauten Eiweißkörper handle, im Einklang steht.

Eine weitere Feststellung bezieht sich nun auf den Gesamtgehalt einer unter Labwirkung gestandenen neutralen Caseinlösung an endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Der Vortr. konnte hierbei die auffallende Tatsache feststellen, daß unter der Wirkung des Labferments eine Zunahme der endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppen nicht stattfindet. Das hätte aber wohl der Fall sein müssen, falls es sich hier wie bei den anderen bekannten eiweißspaltenden Fermenten um die hydrolytische Spaltung polypeptidartiger (säureamidartiger) Bindungen handeln würde:



Wenn es sich demnach bei der Labwirkung wirklich um eine Spaltung handelt, was ja nach den Untersuchungen Hammarskjöld und anderer Autoren kaum zu zweifeln ist, dann muß diese nach einem anderen Typus verlaufen, indem der Bruch nicht in den polypeptidartigen Bindungen vor sich gehen kann, sondern sich an irgend einer anderen Stelle z. B. in der Kohlenstoffkette vollziehen muß.