

läßt. Bei genauer Einhaltung der Konzentrationsbedingungen kann auch diese Reaktion zur Identifizierung von Harnpentosen, sofern sie allein oder in überwiegender Menge im Harn auftreten, benutzt werden.

Bezüglich der Orcinreaktion weist Referent darauf hin, daß diese Probe im allgemeinen, namentlich wenn die Grünfärbung schon nach kurzem Kochen auftritt, für Pentose wohl beweisend ist. Nichtsdestoweniger kommen nicht selten Harn, namentlich Fieberharn vor, die beim Kochen mit Bialschem Reagens infolge der Anwesenheit relativ größerer Mengen von gepaarten Glykuronsäuren eine positive Reaktion liefern, und es erfordert viel Zeit und Mühe, um Harnpentosen von Glykuronsäure mit Sicherheit zu unterscheiden. Auf Grund zahlreicher Versuche empfiehlt J o l l e s zum einwandfreien Nachweis der P e n t o s e n im H a r n folgendes Verfahren:

10—20 ccm Harn werden mit entsprechenden Mengen essigsäurem Natrium und Phenylhydrazin versetzt, ca. 1 Stunde im Wasserbade gekocht, dann durch etwa 2 Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Asbestfilter gebracht, einmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann Filter samt Inhalt in ein Destillierkölbchen gebracht. Hierauf fügt man 20 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure hinzu und destilliert ca. 5 ccm in eine in kaltem Wasser befindliche Epruvette ab, welche vorher mit ca. 5 ccm destilliertem Wasser beschickt wurde. Bei Gegenwart von Pentosen gibt 1 ccm des Gemenges beim Kochen mit 4 ccm Bialschem Reagens (1 g Orcin wird in 500 ccm konz. Salzsäure gelöst; hierzu werden 20—30 Tropfen 10%ige Eisenchloridlösung zugesetzt) eine intensive Grünfärbung.

Die Probe ist auch bei Anwesenheit größerer Zuckermengen anwendbar, da Dextrophenylhydrazin keinen furfurolähnlichen Körper liefert.

XIV. Abteilung.

Anatomie, Histologie, Embryologie, Physiologie.

M. Siegfried: „Über den allmählichen Abbau des Eiweißes“.

Nach theoretischen Erörterungen über die Eiweißspaltungen, insbesondere die stufenweisen, werden zunächst neue Resultate aus Untersuchungen über P e p t o n e mitgeteilt.

Die wesentliche qualitative Verschiedenheit in der Pepsin- und Trypsinwirkung zeigt sich in der Tatsache, daß aus Pepsinfibrinpepton trotz dreiwöchentlicher intensiver Pepsinwirkung kein Trypsinfibrinpepton entsteht, während dasselbe unter Abspaltung der Tyrosingruppe schon durch ganz schwache Trypsinlösungen in 1 Tag aus Pepsinpepton hervorgeht. Dabei wird aber das Pepsinpepton schon sehr bald nach Beginn der Verdauung gebildet. Von vier untersuchten menschlichen normalen Magensäften, die 1 Stunde nach dem eiweißarmen Probefrühstück genommen waren, enthielten drei deutlich nachweisbare Mengen Pepsinpeptons, einer nur Spuren oder keins.

Molekulargewichtsbestimmungen der Peptone in Phenol nach der Gefrierpunktmethode ergaben der Erwartung entsprechend höhere Werte als in

Wasser, für Pepsinfibrinpepton α 1024, Trypsinfibrinpepton α 482 und Trypsinfibrinpepton β 860. Die Werte für die ersten beiden Peptone sind die doppelten der in wässriger Lösung erhaltenen; die für das Trypsinfibrinpepton β das dreifache. Diese Werte sind sicher als Mindestwerte zu betrachten.

Bei subkutaner, ja intravenöser Injektion von Pepton tritt kein Pepton in den Harn über, auch findet nach Versuchen von S t r a u b keinerlei Änderung des Blutdruckes statt. Die sogenannte Peptonwirkung fehlt diesen reinen Verbindungen, weshalb sie auch zu subkutanen Ernährungen, wie F r i e d r i c h - G r e i f s w a l d gezeigt hat, verwendbar sind.

Es wird dann über neue Untersuchungen über Kyrine berichtet. Gemeinschaftlich mit H. G e i d e, C. B u s l i k und H. K i r b a c h hat der Vortragende Kyrine aus Fibrin, Edestin und Haemoglobin isoliert. Die Einheitlichkeit der Verbindungen wurde erstens durch die konstante Zusammensetzung der Sulfate bei sehr häufigen Umfällen, bis 18maligen, und zweitens durch die Konstanz der quantitativen Verteilung des Stickstoffes der Zersetzungsprodukte, welche aus den verschiedenen Fraktionen durch siedende starke Schwefelsäure erhalten wurden, auf Basen- und Amidosäurestickstoff, nachgewiesen.

Nachdem somit Kyrine aus Glutin, Kasein, Fibrin, Haemoglobin und Edestin isoliert worden sind, ist die Behauptung gerechtfertigt: Das Eiweiß hat einen basischen Kern.

II. Dienstag, den 26. September.

IV. Abteilung.

Chemie einschließlich Elektrochemie.

B e c h h o l d - F r a n k f u r t a. M.: „Über die Hemmung der Nylanderschen Zuckerreaktion bei Quecksilber und Chloroformharn“.

Redner prüfte den Harn eines Bakteriologen auf Zucker mittels der Nylanderschen Reaktion; auffallenderweise trat die Dunkelfärbung auch nach Zusatz von Traubenzucker innerhalb der üblichen Kochzeit von fünf Minuten nicht auf, erst bei viel längerem Kochen setzte die Reaktion langsam ein. Der betreffende Bakteriologe wusch seine Hände sehr viel mit Sublimat, und eine bezügliche Untersuchung ergab einen Gehalt von 0,09 mgr Quecksilber in 1600 ccm Harn.

In der Tat bewirkte ein Zusatz von Quecksilberchlorid zu normalem zuckerhaltigem Harn ebenfalls eine Verzögerung der N y l a n d e r s c h e n Reaktion. Harn von Syphilitikern, die Quecksilberinjektionen erhalten hatten, zeigten die gleichen Erscheinungen. Die künstlichen Zusätze von Quecksilberverbindungen zu Harn haben jedoch nie eine so hohe Wirkung, wie Quecksilber, welches den Organismus passiert hat.

An sonstigen pathologischen Harnen konnte Redner keine derartige Hemmungswirkung beobachten, sofern vorher eventuell vorhandenes Eiweiß vollkommen entfernt ist.

Eine ähnliche Wirkung, wie Quecksilber, haben Chloroform, Albumosen (Wittepepton) und in geringerem Maß T h y m o l. Merkwürdiger-

weise üben Quecksilber und Chloroform keine verzögernde Wirkung aus, wenn der Versuch mit Wasser statt mit Harn gemacht wird.

Die Zuckerprüfung mit Fehling'scher Lösung oder nach Trommer, wird durch Quecksilber und Chloroform nicht beeinflusst.

Bei der Zuckerprüfung gilt es als Regel, sich mit einem positiven Befund nicht zu begnügen, sondern auch nach anderen Verfahren zu untersuchen, ob wirklich Zucker vorliegt; bei negativem Befund pflegt man sich hiergegen auf eine Prüfungsmethode zu beschränken. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß dies nicht zulässig ist. Mediziner, insbesondere Bakteriologen und Chirurgen, die sich viel mit Sublimat waschen, Syphilitiker, die eine Quecksilberkur gebrauchen, können einen Harn abgeben, der in der üblichen Kochzeit von fünf Minuten mit Nylander'schem Reagens keinen Zucker erkennen läßt. Oft ist es auch bei Kranken üblich, Nachttöpfe mit Sublimat auszuspülen, oder einen Harn behufs Konservierung mit Chloroform zu versetzen; solche Harnen können eine Täuschung in bezug auf ihren Zuckergehalt veranlassen.

Es muß daher als Regel gelten, daß jeder auf Zucker zu untersuchende Harn nach zwei verschiedenen Methoden zu prüfen ist, gleichgültig, ob man bei der ersten Prüfung Zucker fand oder nicht.

R. Kremann-Graz: „Über zwei Fälle von Katalyse, die sich der Eulerschen Theorie katalytischer Erscheinungen unterordnen“.

Vor Jahren hat Skraup die Beobachtung gemacht, daß Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kalilauge Äthylacetat in reichlicher Menge bildet, das selbst durch einen Überschuß von Lauge nicht verseift wird. Der Umstand, daß Äthylacetat in alkoholischer Lauge relativ beständig ist, hat seinen Grund in der etwa tausendmal kleineren Verseifungsgeschwindigkeit der Ester in alkoholischer Lösung als in wässriger.

Bei Zusatz von wenig Wasser zu einer solchen alkoholischen Lösung wird die Geschwindigkeit der Verseifung bedeutend erhöht, und zwar deshalb, weil die Konzentration der reagierenden Ionen erhöht wird. In besonders starkem Maße ist die Wirkung des Wassers in Propylalkohol zu beobachten. Wir haben es hier mit einem Fall von Lösungsmittelkatalyse zu tun, der sich nach Eulers Theorie erklärt.

Die Bildung von Äthylacetat erklärt sich folgendermaßen:

In alkoholischer Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen den Estern mehrwertiger Alkohole und höher molekularer einwertiger Alkohole, und dem Ester des als Lösungsmittel fungierenden, niedriger molekularen Alkohols, das infolge des großen Überschusses des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols, ganz auf die Seite des letzteren verschoben ist. Ohne weiteres sind jedoch die Geschwindigkeiten der Reaktionen, die zu diesem Gleichgewicht führen, so gering, daß wir den Verlauf der Reaktionen nicht zeitlich verfolgen können. Wohl aber wird die Reaktion zu einer meßbar schnell verlaufenden, wenn wir Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zubringen. Dasselbe braucht

nur in Mengen von ca. 0,6% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge da zu sein und beschleunigt dann die Reaktion katalytisch. Die Geschwindigkeit dieses katalytisch bewirkten Ester-austauschs ist von der Menge des Katalysators, NaOH, abhängig.

In der Diskussion macht Prof. Wegscheider darauf aufmerksam, daß er vor einiger Zeit nachgewiesen hat, daß die Eulersche Theorie unzutreffend ist. Dr. Ziegler-Zürich setzt seine Theorie der Materie und Energie auseinander.

E. Kremann-Graz: „Beiträge zur Theorie der Molekularverbindungen“.

Durch die von A. Begg modifizierte Valenztheorie lassen sich die meisten Molekularverbindungen mit Hilfe von Kontravalenzen erklären, während für additionelle Verbindungen Lösung doppelter Bindungen angenommen werden muß.

Der Referent machte nun die interessante Beobachtung, daß es eine öfters wiederkehrende Eigentümlichkeit von Benzoldisubstitutionsprodukten ist, daß das Meta- und Paraderivat additionelle Verbindungen lieferte, die Orthoverbindung aber diese Eigenschaft nicht hat. Es läßt sich diese Erscheinung nun dahin deuten, daß die Valenzbetätigung einer orthosubstituierten Verbindung sterisch behindert ist, durch die räumliche Nähe der Substituenten, während in Meta- und Parastellung die Gelegenheit für eine Valenzbetätigung keine Hinderung erfährt.

An der lebhaften Diskussion beteiligten sich die Herren Groth-München, Decker-Genf, Wegscheider-Wien, Hantzsch-Leipzig, Martins-Berlin und der Vortragende.

A. Lottermoser: „Über Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen“.

Alle amorphen Silbersalze lassen sich durch Ionenreaktionen als Hydrosole gewinnen, wenn man eine gewisse, von der Reaktion abhängige Konzentrationsgrenze nicht überschreitet. Dabei ist es nötig, daß stets eines der reagierenden Ionen im Überschusse vorhanden ist, welches als Solbildner wirkt. Wenn z. B. $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lösung nach und nach mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung versetzt wird, so bildet sich das Hydrosol des AgJ, welches erst gegen Ende der Reaktion ins Gel übergeht. Mit dem Ende der Reaktion, also wenn gleiche Volumina KJ- und AgNO₃-Lösung zusammengebracht wurden, ist vollständige Gelbildung eingetreten. Wird umgekehrt $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lösung zu ebensolcher AgNO₃-Lösung gesetzt (hier liegt die Konzentrationsgrenze tiefer als im ersten Falle), so sind die Erscheinungen die gleichen. Die Gelbildung kommt nach dem Gesagten dadurch zustande, daß eine gewisse Menge eines solbildenden Ions, welche gerade zur Solbildung nötig ist, von dem entgegengesetzt geladenen anderen reagierenden Ion in das undissoziierte Salz übergeführt wird. Es ist also im ersten Falle das Anion das hydrosol-erhaltende und das Ag-Ion das gelbildende, im zweiten Falle umgekehrt. Das Sol, welches vom Anion ins Gel verwandelt wird, ist positiv gegen die Lösung geladen, wandert also im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode, dasjenige, welches vom Silberion gefällt wird, ist negativ geladen.

Nach Billitzers Theorie stellen nun die Teilchen des Hydrosols elektrische Doppelschichten dar, von denen der eine Teil der Ladung den Hydrosolteilchen zukommt, der andere Teil in der Flüssigkeit liegt. Fällung des Gels tritt durch einen Elektrolyt derartig ein, daß das dem Hydrosol entgegengesetzt geladene Ion desselben die Teilchen des Hydrosols um sich sammelt und mit ihnen als unelektrischer Komplex ausfällt, während der andere Teil der Doppelschicht in der Lösung bleibt. Da nun das Hydrosol als elektrisch geladen sich so verhält, als ob es H- resp. OH-Ionen in die Lösung sendete, so sind diese dann in der Lösung nachzuweisen. Für den vorliegenden Fall läßt sich nun weder das fällende Ion im Niederschlag nachweisen, noch sind H- resp. OH-Ionen in der Lösung enthalten.

Man muß demnach die Gelbildung als letzte Etappe der Ionenreaktion selbst ansehen, der adsorbierte Körper ist demnach im angeführten Beispiele AgJ. Daher kommt es auch, daß die Leitfähigkeit einer Lösung, in der gerade die Ionenreaktion beendet ist, also mit Gel dieselbe ist, wie die einer Lösung, die nur die gleiche Elektrolytmenge, also ohne Gel, enthält. Hydroxylionen wirken auf positiv geladene Hydrosole stark gelbildend und verhindern oft ganz Hydrosolbildung bei Ausführung der Ionenreaktion in alkalischer Lösung. Gegen Wasserstoffionen sind negativ geladene Hydrosole verhältnismäßig beständig. Zweitwertige Anionen (z. B. S²⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻) erschweren, mehrwertige (z. B. Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻) verhindern ganz die Bildung positiv geladener Hydrosole.

In sehr stark verdünnter Lösung (1/100-n.) bleibt die Erscheinung der Gelbildung am Reaktionsendpunkte aus, ja sie tritt sogar oft beim raschen Überschreiten dieses Punktes auch bei höherer Konzentration nicht ein. Im ersten Falle ist diese Anomalie dadurch zu erklären, daß einestheils durch die bei der hohen Verdünnung merkliche elektrolitische Dissoziation des Hydrosols noch genügend hydrosolbildende Ionen vorhanden sind, anderenteils die Konzentration der gelbildenden Ionen den Schwellenwert ihrer Wirksamkeit noch nicht erreicht haben.

Eine Lösung, die ein durch Ionenreaktion gebildetes Hydrosol enthält, besitzt die gleiche Leitfähigkeit, wie eine Lösung, die nur die gleichen Elektrolytmengen ohne Hydrosol enthält, ein Beweis dafür, daß das Hydrosol, wenn man es sich losgelöst von allen Elektrolyten denkt, keine Leitfähigkeit besitzt. Da nun andere Forscher an durch Dialyse von Elektrolyten möglichst gereinigten Hydrosolen eine Leitfähigkeit nachgewiesen haben, so ist es höchst wahrscheinlich nicht möglich, diese vollständig von Elektrolyten zu befreien, und dieselben sind als wesentliche Bestandteile für die Existenz der Hydrosole anzusehen.

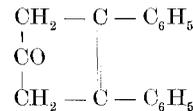
In der Diskussion sprachen die Herren Bechhold - Frankfurt a. Main, Kremann - Graz, Ziegler - Zürich.

Herr Volhard-Halle macht darauf aufmerksam, daß der durch Jodkalium in Silberintratlösung erzeugte Niederschlag von AgJ immer Silbernitrat enthält.

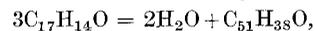
E. Lippmann: „Über das Stilbenaceton und seine Derivate“¹⁾. (Gemeinschaftlich mit R. Fritsch.)

Erhitzt man Aceton mit 2 Mol. Benzaldehyd im Druckrohr bei 140°, so erhält man nicht Classens Dibenzalaceton, sondern das mit demselben isomere Stilbenaceton, C₁₇H₁₄O. Während das erstere bei 112° schmilzt und mit Salzsäure versetzt eine zinnoberrote Färbung gibt, liegt der Erweichungspunkt des Stilbenacetons bei 167°; gegen Halogenwasserstoff ist es indifferent. Durch Lösen des Rohproduktes in Äther und Fällen mit Weingeist, kann diese Substanz gereinigt werden und scheidet sich dann in gelbbraunen, klein kristallinen Flocken vom F. 167° aus.

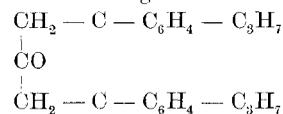
Das Verhalten gegen Brom und Kaliumpermanganat rechtfertigt die Annahme einer Strukturformel mit zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen:



Wird Stilbenaceton auf Temperaturen über 200° erhitzt, so entsteht ein neues Kondensationsprodukt, das Tristilbenacetonanhydrid:



welches bei 188° schmilzt, und das auch aus Aceton, Benzaldehyd und Chlorzink durch Erhitzen im Druckrohr auf 200° dargestellt worden ist.



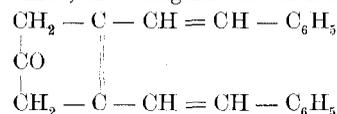
Dipropylstilbenaceton.

Wird Cuminol mit Aceton und Chlorzink auf 104° im Druckrohr erhitzt, so erhält man gelbe Kriställchen, F. 158°, die von Äther, Chloroform und Benzol leicht, von Weingeist schwieriger gelöst werden.

Dioxystilbenacetonanhydrid wurde durch Einwirkung von 2 Mol. Salicylaldehyd auf 1 Mol. Aceton und Chlorzink im Einschmelzrohr bei 140° erhalten.

Wie die Analysen ergaben, erhält man ein Gemenge von wenig Dioxystilbenaceton und viel Dioxystilbenacetonanhydrid, welches durch Erhitzen bis zum konstanten Gewicht in das reine Anhydrid, F. 215°, übergeführt werden kann.

Dimethoxystilbenaceton wurde aus Anisaldehyd, Aceton und Chlorzink bei 140° im Druckrohr erhalten. Hellbraune Kriställchen, F. 129°, in Weingeist schwer löslich.



Distyryläthylenaceton

ist durch Kondensation von Zimtaldehyd und Aceton erhalten worden, es muß als Derivat eines Äthylenacetons, und nicht eines Stilbenacetons, angesehen werden. Gelbbraune Kristalle, F. 208°.

¹⁾ Berl. Berichte 38, 1626 (1905).

Karl Brunner-Innsbruck: „Über die Synthese von Säuren aus Phenolen mit Bicarbonaten“.

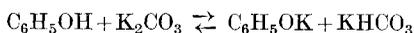
Die Synthese von aromatischen Oxy-carbonsäuren aus Phenolen und Bicarbonaten, bei der Kohlensäure in den Benzolkern bei einzelnen Phenolen in wässriger Lösung schon bei Sonnenwärme eintritt, wurde in jüngster Zeit durch physikalisch-chemische Untersuchungen aufzuklären versucht¹⁾ und sogar mit der Kohlensäureassimilation grüner Pflanzen in Beziehung gebracht.

Im Prinzip wurde diese Synthese allerdings zuerst von Drechsel schon vor 40 Jahren bei Phenol durchgeführt, blieb aber unbeachtet, bis vor 25 Jahren der Referent im Verein mit C. Senhofer dieses synthetische Verfahren wieder erfunden hat und den Nachweis lieferte, daß besonders mehrwertige Phenole bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Kohlensäure an den Benzolkern binden.

Der Referent hat nun kürzlich gefunden, daß auch bei jenen Phenolen, welche mit wässriger Bicarbonatlösung nur unter Druck diese Synthese zulassen, nach dem Vermischen mit Glycerin bei dem Erhitzen mit festem Bicarbonat im Kohlensäurestrome Carbonsäuren mit erheblich besserer Ausbeute entstehen.

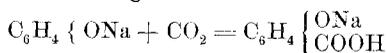
Hydrochinon liefert dabei neben Oxysalicylsäure jene Dioxiterephthalsäure, welche Herrmann zuerst aus dem Succinylobernsteinsäureester mit Brom gewonnen hat.

Daran knüpft der Referent eine theoretische Erklärung des Vorganges, er weist auf die umkehrbare Reaktion



hin, die aber unter gewissen Bedingungen, die von der Temperatur und der Konzentration der Kohlensäure abhängen, statt der Umkehrung die aus dem Bicarbonat frei werdende Kohlensäure in den Benzolkern treten läßt.

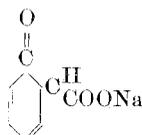
Wenn auch diese Auffassung bezüglich des Resultats mit den Darlegungen, welche Tijmstra durch die Gleichung:



ausdrückt, übereinstimmt, so hält er doch die Annahme, daß eine „Phenolnatriumcarbonsäure“, die in wässriger Lösung in die Ionen



gespalten sein soll, für unwahrscheinlich, sondern vertritt die Ansicht, daß dieses nach Tijmstra vom Natriumsalicylat verschiedene Salz ein Salz der Formel



darstellt, das wie eine Keto- in eine Enolverbindung sich in salicylsaures Natrium unter gewissen Verhältnissen umlagert. Es lasse sich überhaupt unter

der Annahme der Ketobindung die Anlagerung der Kohlensäure leicht erklären, worauf auch schon Oddo und Mamei (Atti d. r. Accad. dei Lincei 1901, 240) hinwiesen.

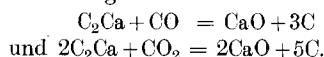
Herr Lippmann-Wien macht auf die von ihm ausgeführte Addition von Phenolen an Kalium-xanthogenat zu Oxybenzothiocarbonsäuren aufmerksam. — Herr Kreman-Genf spricht die Möglichkeit aus, daß Glycerin auf Kaliumbicarbonat intermediär unter Bildung von Glycerinkalium wirkt.

V. Abteilung.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Adolf Frank-Charlottenburg: „Die Gewinnung von Kohlenstoff aus Acetylen und Metallcarbiden“.

Die Darstellung reinen Kohlenstoffs in Form von Ruß fand bis vor kurzem nur durch partielle Verbrennung von Ölen, Petroleum u. dgl. statt. Nach Baeyers Versuchen zerfällt Acetylen exothermisch nach der Gleichung $C_2H_2 = C_2 + H_2$. Seit der billigen Herstellung von Acetylen ist es möglich, diese Zersetzung praktisch durchzuführen. Bei Verwendung von reinem Acetylen erhält man aber sehr hohe Drucke und durch Teer verunreinigten Ruß. Ref. hat daher mit N. Caro und Albert Frank eine Methode ausgearbeitet, um Acetylen mit Kohlenoxyd zu verbrennen nach der Gleichung $C_2H_2 + CO = 3C + H_2O$. Auch mit Kohlensäure läßt sich Ruß bereiten nach der Gleichung $2C_2H_2 + CO_2 = 5C + 2H_2O$. Die Reaktion verläuft in geschlossenen Stahlgefäßen am besten mit einem Anfangsdruck von 6 Atmosphären und einem Explosionsdruck von etwa 125 Atmosphären durch elektrische Zündung. Die Reaktion ist reversibel, so daß immer nur $2\frac{1}{2}$ Äq. C statt 3 Äq. C entstehen. Der gewonnene Ruß ist stark, färbend und deckend, spezifisch schwer und gut leitend für Wärme und Elektrizität. Auch aus Carbiden läßt sich Kohlenstoff bereiten nach der Gleichung:



Die Reaktion erfolgt unter Erglühen und liefert sehr reinen Graphit von guter Leitfähigkeit und der hohen Dichte 2–2,5; er eignet sich besonders gut für Schleifkontakte.

Zum Härten von weichem Eisen, zum Schwarzfärben („Oxydieren“) des Silbers ist die Zersetzung der Carbide unter Kohlenabscheidung sehr geeignet.

In der Besprechung machte der Referent darauf aufmerksam, daß der von ihm gewonnene Ruß, obwohl er keine Graphitsäure bei der Oxydation gibt, doch wegen der hohen Dichte einen Übergang zum Graphit bildet. Prof. Donath erinnert daran, daß auch Luzi auf das Vorhandensein verschiedener Arten Graphit hingewiesen hat. Die ökonomische Herstellung reinen Kohlenstoffs aus Acetylen bedeutet eine neue Ära in der Industrie, die große Mengen von Kohlenstoff bedarf.

Dr. Felix Ehrlich-Berlin: „Über das Fuselöl und seine Entstehung“.

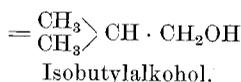
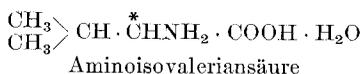
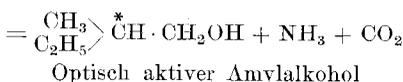
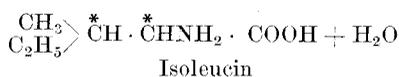
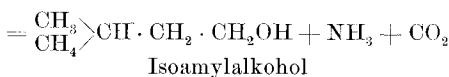
Die seit Pasteur bis heute in der Gärungschemie allgemein vorherrschende Annahme über die Entstehung des Fuselöls war die, daß das Fuselöl besonders sein wichtigster Bestandteil, der Amyl-

¹⁾ Lobry de Bruyn und Tijmstra, Tijmstra. Berl. Berichte 38, 1375 (1905). — Hälström, Berl. Berichte 38, 2288 (1905).

alkohol, sich bei der Gärung aus dem Zucker durch Bakterien bildet, eine Ansicht, die noch durch neuere Arbeiten von Kruis und Rayman, Emmerring u. a. gestützt schien. Doch gelang es dem Ref. selbst nicht mit Hilfe fuselölbildender Bakterien, wie sie vielfach in der Natur aufgefunden worden sind, unter den Bedingungen normaler Gärung Fuselöl resp. Amylalkohol zu erzeugen, der gerade in den letzten Jahren infolge seiner vielfachen technischen Verwendungsfähigkeit als Lösungsmittel in der chemischen Industrie, z. B. der Lack- und Fettindustrie, ferner in Form von Amylacetat und anderen Estern für die Zwecke der Bonbon-, Limonaden-, Fruchtätherfabrikation, ein sehr wertvoller Handelsartikel geworden ist. Referent zeigt, daß alle bisherigen Theorien über die Fuselölbildung auf falscher Grundlage beruhen, und weist im folgenden nach, daß das Fuselöl bei der gewöhnlichen Gärung nicht aus Zucker, sondern aus Eiweißspaltungsprodukten, den Aminosäuren, entsteht, und zwar nicht durch Bakterien, sondern infolge einer Lebensfähigkeit der Hefe selbst. Den Anstoß zu dieser, durch eine ganze Reihe von Versuchen gestützte Anschauung, gab Referent die Entdeckung des Isoleucins, das er vor zwei Jahren in den letzten Abfällen der Zuckerindustrie, der Strontianmelasseschlempe, auffand, und das er dann weiterhin als ein wichtiges, in allen Eiweißstoffen stets neben dem Leucin vorkommendes Spaltungsprodukt erkannte. Es erwies sich in seiner Konstitution als die erste bisher bekannt gewordene Aminosäure mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von denen das eine durch Verzweigung der Kohlenstoffkette gebildet ist, nämlich als eine Methyläthylaminopropionsäure. von der Formel



die in naher Beziehung zum optisch aktiven Amylalkohol stehend, von diesem über den Aldehyd, die Cyanhydrinreaktion und Verseifung aufgebaut werden konnte. Da ähnliche Beziehungen zwischen dem gewöhnlichen Leucin und dem Isoamylalkohol bestehen, geben folgende Formelbilder ohne weiteres Aufschluß über die Entstehung der wichtigsten Bestandteile des Fuselöls:



Gärungsversuche mit reinem Zucker und reiner Preßhefe zeigten entsprechend, daß bei der Gärung regelmäßig bei Zusatz von Leucin inaktiver Amylalkohol, bei Zusatz von Isoleucin optisch aktiver links drehender Amylalkohol in einer der verschwundenen Aminosäure äquivalenten Menge auftritt. Läßt man p-Leucin mit Zucker und Hefe vergären, so wird das natürliche l-Leucin von der Hefe in Amylalkohol übergeführt, während d-Leucin fast unangegriffen zurückbleibt. Referent gründet darauf eine neue sehr bequeme Methode der Spaltung der Racemverbindungen von Aminosäuren, die er bereits am Alanin, der Glutaminsäure usw. erprobt hat. Es erklärt sich ferner nach obigem sehr einfach die Entstehung des einzigen optisch aktiven Bestandteils des Fuselöls, des optisch aktiven Amylalkohols, aus dem Isoleucin, dessen eines asymmetrisches C-Atom unangegriffen bleibt. Ebenso wie die Entstehung des optisch aktiven Amylalkohols aus dem Isoleucin, sind aus letzterem Körper noch viele andere optisch aktive Verbindungen in der Natur herzuleiten, so mit Sicherheit die viel verbreitete rechtsdrehende Valeriansäure usw. Des weiteren zeigt der Referent, daß die Fuselölbildung einen neuen sehr eigenartigen Abbau des Eiweißes resp. der Aminosäuren darstellt, der sich wesentlich von der bekannten CO₂-Abspaltung der Aminosäuren durch Fäulnis unterscheidet. Denn die Hefe desamidiert die Aminosäure, z. B. das Leucin, in saurer Lösung durch ein hydratisierendes Ferment, wahrscheinlich zunächst zu der entsprechenden Oxysäure, der Leucinsäure, die erst dann analog der Annahme der Entstehung von Alkohol aus Milchsäure nach Buchner durch CO₂-Abspaltung in Amylalkohol übergeführt wird. Das bei der Desamidierung frei werdende NH₃-Molekül benutzt die Hefe zum Eiweißaufbau. Durch quantitative Versuche ließ sich feststellen, daß die Fuselölbildung aufsteigend mit dem Aufbau der Eiweißsubstanz der Hefe zusammenhängt, und daß zur Überführung einer bestimmten Menge der Leucine in die entsprechenden Amylalkohole eine bestimmte Menge Zucker und Hefesubstanz erforderlich ist, welche letztere sich dabei bis zu einer gewissen Grenze mit Stickstoff anreichert.

Der Referent betont schließlich die große technische Bedeutung des besprochenen Themas. Zwar muß die bisherige Ansicht, daß man aus Zucker Fuselöl darstellen kann, aufgegeben werden. Indes zeigen die Versuche des Referenten, daß es bei richtiger Abmessung der Mengenverhältnisse von Zucker und Hefe möglich ist, jede beliebige Menge Leucin, die irgend einer Gärungsmasse zugesetzt wird, in Amylalkohol überzuführen, wobei letzterer ohne weitere Änderungen des Gärbetriebes in den Fuselölabscheidern gewonnen wird. Für die künftige Fabrikation größerer Mengen Fuselöl würde es sich nur um die Beschaffung von Leucin handeln, das aus allen möglichen eiweißreichen Abfallstoffen leicht gewonnen werden kann. In erster Linie kommen hier die Abfallauren von der Strontianentzuckerung in Betracht, aus denen Leucin direkt kristallisiert, ferner die Ablaugen von Stärke,

Leimfabriken usw., außerdem Horn-, Blutabfälle und andere billige Eiweißstoffe, die eventuell vorher durch Säuren oder fermentativ zu spalten wären. Es steht zu hoffen, daß durch entsprechende Kombination hier der chemischen und landwirtschaftlichen Technik, insbesondere der Spiritusindustrie, ein neuer sehr lohnender Fabrikationszweig erblühen wird.

In der Diskussion macht Prof. Donath darauf aufmerksam, daß seinerzeit Pasteur schon festgestellt hat, daß Fuselöl nicht aus Zucker entsteht. Der Referent stellt demgegenüber fest, daß auch in neueren Lehrbüchern noch immer auf Zucker als Ursprungssubstanz des Fuselöls hingewiesen ist.

C. Neuberger - Berlin: „Zur Frage der Bildung des Erdöls“.

Referent weist darauf hin, daß das Petroleum immer optisch aktiv ist; es kann daher nicht allein aus gewöhnlichen Fetten herkommen. Wahrscheinlich ist der Verlauf so, daß durch Autolyse und Desamidierung von Eiweiß optisch aktive verzweigte Fettsäuren, und aus bestimmten schließlich durch Druckdestillation optisch aktive Kohlenwasserstoffe sich bilden. Zum Beweise hierfür dient u. a., daß das Leichenwachs, das in toten Körpern aus Eiweiß entsteht, optisch aktiv ist, und daß in einem fossilen Ei in Kalifornien Petroleum als Inhalt gefunden wurde.

F. Goldschmidt - Karlsruhe: „Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme“.

Durch vagabundierende Ströme werden Eisenrohre sehr leicht korrodiert; das ist bei sauren Bodenflüssigkeiten nicht verwunderlich. Da aber im allgemeinen Alkalien die Korrosion von Eisen durch Passivierung verhindern, war es wunderbar, daß aus Amerika mitgeteilt wurde, daß dort Rohre in alkalisch reagierendem Erdboden angefrassen seien. Referent hat, auf Anregung des Herrn Geheimrats Bunte, zusammen mit Prof. Haber gefunden, daß wenn bei der Elektrolyse von Soda mit eisernen Elektroden die Diffusion des sich bildenden NaHCO_3 durch irgend welche Membran verhindert wird, auch in alkalischer Lösung die Korrosion statt hat. Gegen eine Dezinormalkalomelektrode ist in Korrosion begriffenes Eisen negativ, passiviertes Eisen elektropositiv. Referent beschreibt eine unpolarisierbare Elektrode, welche die Gefälle der vagabundierenden Ströme zu verfolgen gestattet, die Stärke der Ströme läßt sich zurzeit noch nicht feststellen.

Prof. A. Frank fragt an, ob dem Referenten viele Fälle von Rohrkorrosionen aus Deutschland bekannt sind. Auch Gasuhren sind in Straßen mit elektrischen Bahnen angegriffen worden.

Der Referent meint, daß vermöge der kürzeren Zeit, seit der wir elektrische Bahnen in Deutschland haben, die Schädigungen noch nicht zutage getreten sind. Immerhin sind in letzter Zeit verschiedene Fälle bekannt geworden.

Va. Abteilung.

Agrikulturechemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

A. Frank - Charlottenburg: „Über Kalkstickstoff“.

J. Schindler: Leiter der Versuchsstation der landw. Landeslehranstalt in San Michele a. d. Etsch, Tirol: „Vergleichende Versuche betreffend die Leistung von hydraulischen und Spindelpressen“. (Zugleich Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Preßarbeit auf die chemische Zusammensetzung des Mostes und Weines.)

Auf Grund einer größeren Anzahl vergleichender Preßversuche hat der Referent durch Belegdaten dargetan, daß entgegen der landläufigen Meinung die Mostausbeute, d. i. die absolute Menge des aus einem gegebenen Traubenquantum ausbringbaren Mostes bei Verwendung hydraulischer Pressen keineswegs größer ist, als bei Benützung von Spindel (Hand-)pressen.

Der nicht hoch genug zu veranschlagende Vorteil, den die hydraulischen Pressen bieten, liegt vielmehr in der leichteren Handhabung, Ersparnis an Zeit und Handarbeit. Diese Pressen arbeiten etwa doppelt so rasch als die Spindelpressen, vorausgesetzt, daß die für die abrinnde Mostflüssigkeit verfügbare Korboberfläche für je 100 kg zerquetschter Trauben wenigstens $\frac{1}{2}$ qm beträgt.

Der mittels hydraulischer Pressen gewonnene Most ist, entgegen einer in Kreisen der Praktiker noch vielfach verbreiteten irrigen Ansicht, keineswegs gerbstoffreicher als der durch Auspressen mittels der gewöhnlichen Spindel (Hand-)pressen erzeugte Most.

Das gegenüber den hydraulischen Pressen bestehende Vorurteil ist nur durch eine Verwechslung dieser Pressen mit den, gleichfalls einer sehr hohen Druckleistung fähigen, kontinuierlichen Pressen entstanden, welche letztere in der Tat die Qualität des Mostes sehr ungünstig beeinflussen.

Der Referent berichtet hierauf eingehend über die chemische Zusammensetzung der Jungweine, welche aus den einzelnen, im Verlaufe einer Preßoperation sich ergebenden Mostanteilen (Vorlauf, Preßmost, 1. und 2. Nachdruck) gewonnen wurden, und verbreitet sich im weiteren über die für Wissenschaft und Praxis gleich interessante Frage des Säurerückganges der Weine.

Anschließend daran spricht der Referent über die Nutzenanwendung der Versuchsergebnisse mit besonderer Berücksichtigung der Praxis der Weißweinbereitung in den südlichen Weinbauländern, woselbst man alle Ursache hat, mit der nicht selten in unzureichender Menge vorhandenen Säure des Mostes bzw. Jungweines hauszuhalten.

XIII. Abteilung.

Pharmazie und Pharmakognosie.

G. Fendler: „Über den Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten“. (Gemeinschaftlich mit C. Mannich.)

Die Aufhebung der Steuerfreiheit für Branntwein zur Herstellung von Heilmitteln und die Bestimmung, daß die Verwendung von denaturiertem Weingeist zur Herstellung von Heilmitteln als eine Verwendung zu gewerblichen Zwecken anzusehen

sei, haben es mit sich gebracht, daß in Deutschland seit einiger Zeit pharmazeutische Präparate in den Verkehr gelangen, welche mit denaturiertem Weingeist hergestellt sind.

Zur Denaturierung des für diese Zwecke verwendeten Weingeistes dient ein Zusatz von 5% rohem Methylalkohol (Holzgeist), welcher mindestens 25% Aceton enthalten muß.

Infolgedessen stellte sich das dringende Bedürfnis nach einem sicheren und schnell auszuführenden Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten heraus.

Auf Veranlassung von H. Thoms haben sich die Verf. daher eingehend mit dieser Frage beschäftigt.

Die bisher für den Nachweis von Holzgeist in Betracht kommenden Methoden haben nur zum Teil den Nachweis des Methylalkohols selbst zum Ziel, vielfach beschränken sie sich auf den Nachweis der Verunreinigungen des rohen Holzgeistes, als Aceton, Aethylalkohol usw.

Als die sicherste und empfindlichste der bisher bekannten Methoden hat sich diejenige von Riché und Bardy erwiesen, welche darauf beruht, daß Diäthylanilin bei der Oxydation das intensiv gefärbte Methylviolett liefert, während Diäthylanilin keinen ähnlichen Farbstoff gibt. Dies Verfahren gestattet nach W indisch noch den Nachweis von 0,2% Methylalkohol, es kommt jedoch für die Praxis seiner Umständlichkeit halber nicht in Betracht.

Die neueren Methoden des Methylalkoholnachweises bezwecken meist die Überführung in Formaldehyd durch Oxydation mit einer glühenden Kupferspirale und den Nachweis des entstandenen Formaldehyds mit Phloroglucin Resorcin, Phenylhydrazin oder Gallussäure. Eine derartige Methode ist auch von der Subcommission des U. S. Revision Committee für die U. S. Pharmacopeia empfohlen worden. Ihre Empfindlichkeitsgrenze liegt nach Angabe der Autoren selbst gewöhnlich schon bei einem Gehalt von 5% Methylalkohol. Außerdem machen sich gegen die Oxydation mit glühendem Kupfer Bedenken geltend, da unter dem Einfluß hoher Temperaturen auch aus Äthylalkohol wie aus anderen organischen Substanzen durch pyrogenen Zerfall Formaldehyd entsteht. Ferner sind die erwähnten Formaldehydreaktionen nicht immer sicher.

Wir haben uns es daher zur Aufgabe gemacht, eine geeignetere Reaktion auszuwählen, sowie ein geeignetes Verfahren, den Methylalkohol im Gemisch mit Äthylalkohol in Formaldehyd überzuführen.

Als Formaldehydreagens erwies sich am brauchbarsten Morphinschwefelsäure, welche sich bekanntlich schon mit Spuren Formaldehyd violett färbt. Hiermit läßt sich noch ein $\frac{1}{100}$ mg Formaldehyd in einer Verdünnung 1 : 100 000 nachweisen.

Zur Oxydation des Methylalkohols wurde die Oxydation des Alkoholgemisches in stark saurer Lösung mit einer nicht zu kleinen, aber unzureichenden Menge Permanganat als geeignet gefunden.

Auf Grund dieser Versuche wurde folgende Methode ausgearbeitet, die bekanntlich auch in die

amtliche Anweisung zum Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltenen Arzneimitteln Aufnahme gefunden hat.

„10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden in einem 50 ccm fassenden Kölbchen, auf welches ein als Dephlegmator und Kühler wirkendes, zweimal rechtwinklig gebogenes ca. 75 cm langes Glasrohr, mittels eines durchbohrten Stopfens aufgesetzt ist, sehr langsam und vorsichtig mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Als Vorlage dient ein kleiner, in Zehntelkubikzentimeter geteilter Maßzylinder.

Man destilliert genau 1 ccm ab; bei vorsichtig geleiteter Destillation wird dabei der absteigende Schenkel des Glasrohres kaum warm.

Das Destillat wird mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure (20%) gemischt und in ein weites Reagensglas übergeführt. Man trägt alsdann in die Flüssigkeit unter guter Kühlung des Reagensglases (durch Eintauchen in kaltes Wasser) und stetem Umschütteln nach und nach 1 g sehr fein zerriebenes Kaliumpermanganat ein. Nachdem die Violettfärbung der letzten Portion verschwunden ist, filtriert man durch ein kleines, trockenes Filter in ein Reagensglas, erhitzt das meist rötlich gefärbte Filtrat 20—30 Sekunden bis zum schwachen Sieden, kühlt alsdann ab und mischt 1 ccm der nun farblosen Flüssigkeit in einem Reagensglase unter gutem Köhlen mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Zu der abgekühlten Mischung werden alsdann 2,5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 g salzsaurem Morphin in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Da diese Flüssigkeiten sich durch Schütteln schwer mischen, bewirkt man die Mischung durch sorgfältiges Rühren mit einem Glasstab. Man läßt nun bei Zimmertemperatur 20 Minuten stehen und beobachtet alsdann die Färbung der Flüssigkeit.

Enthielt das ursprüngliche Präparat mindestens 0,5% Methylalkohol, so ist die Flüssigkeit intensiv violett bis rotviolett gefärbt. Gelbliche oder bräunliche Färbungen bleiben unberücksichtigt.“

Spiritus und Spiritusätherus können ohne Destillation direkt untersucht werden.

Jodtinktur wird vor der Destillation durch Zusatz von 5 ccm Wasser und 2 g fein zerriebenem Natriumthiosulfat entfärbt.

Ammoniakhaltige Präparate werden zunächst neutralisiert.

Die Methode gestattet mit voller Sicherheit den Nachweis von 0,5—1% Methylalkohol im Gemisch mit Äthylalkohol. Sie bezweckt, den Nachweis des Methylalkohols als solchen.

Wird nun der Nachweis des dem rohen Holzgeist beigemischten Acetons verlangt, so bedient man sich zweckmäßig der bekannten, recht scharfen Légal'schen Reaktion mit Nitroprussidnatrium, wobei man jedoch niemals vergessen darf, daß mittels dieser Reaktion nur Aceton, nicht aber Methylalkohol nachgewiesen wird. Auch ist die Légal'sche Reaktion nicht immer zuverlässig und ihre Beurteilung oft nicht ganz leicht, da verschiedene Stoffe, wie Acetaldehyd und Senföhl, gleich oder ähnlich wie Aceton mit Nitroprussidnatrium reagieren. Bei einem positiven Ausfall der Légal'schen Reaktion ist daher stets zur

Bestätigung noch die Fendler-Mannichsche Methylalkoholreaktion heranzuziehen.

Winkel-Zürich: „Über den Gerbstoffgehalt des Obstfleisches“.

H. Pabisch-Wien: „Botanisch-chemische Studien über einige Pfeilgifte aus Zentral-Borneo“. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Pfeilgiftdrogen.)

Vom botanischen Garten in Buitonzorg (Java) erhielt ich dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Direktor Dr. M. Treub einige Pfeilgiftproben zum Studium. Diese Pfeilgifte stammen aus Zentralborneo und wurden von Dr. Nieuwenhuis gesammelt. Sie führen folgende einheimische Namen „Tasem“, „Ipoë Kajo“ und „Ipoë aka“ und gehören auf Grund chemischer und mikroskopischer Untersuchungen zu der am malayischen Archipel weit verbreiteten Gruppe der Ipoëpfeilgifte. Chemisch konnten in diesen Borneopfeilgiften, wie in dem von Hartwich und Geiger¹⁾ untersuchten malayischen Ipoë, Antiarin, Strychnin und Spuren von Brucin nachgewiesen werden. Ipoëhin und Derrid konnten infolge zu kleiner Probemengen nicht gefunden werden.

Tasem, enthält größere Mengen Antiarin, Spuren von Strychnin.

Ipoë Kajo, enthält Antiarin, Strychnin und Spuren von Brucin.

Ipoë aka, enthält ziemlich gleiche Mengen Antiarin und Strychnin.

Ipoë (Upas Antjar, Pohon Upas) wird immer aus dem Milchsaft des Gift- oder Uposbaumes, *Antiaria toxicaria* Lesch., einer Moraceae-Artocarpeae, gelegentlich auch aus der Rinde desselben, ferner aus verschiedenen Strychnaceenrinden, besonders *Strychnos Tiente* Lesch., *S. lanceolaris*, *S. laurina* und speziell auf Borneo aus *Derris elliptica* Benth. (Papilionaceae-Dalbergiaceae) dargestellt. Von den beigegebenen Strychnaceenrinden unterscheidet man Strychninführende, Brucinführende und Strychnin- und Brucinhaltige.

Die Pfeilgiftproben stellen dunkelbraune bis schwarze, erdig aussehende, trockene, bröckelige bis pulverige Körper dar, welche geruchlos sind und bitteren Geschmack besitzen. Unter dem Mikroskope findet man Gewebefragmente, eine braunschwarze, strukturlose Masse, Fettröpfchen, Harzkügelchen und eine opake, amorphe, schollige gelbbraune Substanz, welche hervorragenden Anteil an der Zusammensetzung nimmt. Da sich im Pulver vereinzelt Gewebefragmente vorfinden, wurden dieselben isoliert und mikroskopisch untersucht. Behufs Feststellung der Provenienz der Gewebeteile mußten zuerst die bei der Pfeilgiftbereitung in Verwendung kommenden Drogen studiert werden. Da *Strychnos*^{2),3)} und *Derris*⁴⁾ bereits Gegenstand der

Erforschung waren, wurde nur die *Antiaria*rinde studiert.

Die Rinde zeigt den Bau des Artocarpeentypus, ist aber besonders ausgezeichnet durch das Auftreten langer, starkverdickter Bastfasern, welche von einer Scheide umgeben sind. Von besonderer Bedeutung sind die zahlreichen, langgestreckten, dünnwandigen Milchsaftgefäße, welche zerstreut im Rindenparenchym liegen, weites Lumen besitzen, ungegliedert sind und oft von Bastfasern verdeckt werden. Die Milchsaftgefäße sind strotzend mit einem feinkörnigen, starklichtbrechenden Inhalte, Fettröpfchen und Harzkügelchen gefüllt. Durch Behandeln der Längsschnitte der *Antiaria*rinde mit konz. Schwefelsäure wurden alle Gewebe, auch die Wände der Milchröhren zerstört und deren Inhalt rotbraun gefärbt. Gleiche Färbung geben auch die Schollen im Pfeilgiftpulver und der aus Java mitgeschickte, auf dem Wasserbade eingetrocknete *Antiaria*milchsaft. Die vergleichende Betrachtung über die anderen Gewebefragmente bleibt weiteren Studien vorbehalten.

H. Pabisch-Wien: „Pharmakognostische Studien über einige Fischgiftwurzeln“.

Unter den starkwirkenden Pflanzen tropischer Gegenden nehmen außer den Volksheilkräutern, wohl die Pfeilgiftdrogen und Fischgifte unser Interesse in Anspruch. Die ersten Mitteilungen über Fischgiftpflanzen verdanken wir Martins, später Tschudi, Ernst, Radkofer und besonders Greshoff, der 344 solcher Pflanzen nennt, welche fischbetäubende oder -vergiftende Wirkung besitzen. Die Fischgifte werden von den verschiedensten Gruppen geliefert, vor allem jedoch von den Leguminosaceen, Euphorbiaceen und Sapindaceen. Vom chemischen Gesichtspunkte ist unsere Kenntnis über die Fischgifte noch gering. Sie können verschiedener chemischer Art sein, so Alkaloide, Glykoside, Saponine, Bitterstoffe, Blausäure, flüchtige Öle, harzartige Stoffe u. a. m.

Sehr verbreitet sind die Saponine, welche von Robert, Schär und Schülein genau studiert wurden, und einer großen Anzahl Fischgiften als toxisches Prinzip eigen sind, so z. B. Camelliaceen, Sapindaceen, Primulaceen, Scrophulariaceen. In den letzten Jahren wurden die Fischgifte aus den Abteilungen der Leguminosaceen durch Greshoff und holländische Chemiker untersucht, welche der Derridgruppe angehören und höchst toxisch wirken. Solche Substanzen wurden bis jetzt isoliert aus *Tephrosia Vogelii* Hook (Westafrika) von C. Thomson, ferner von E. Geoffroy in *Robinia* Nicot. Abl. (franz. Guyana) und von Hart das *Piscidia* aus *Piscidia Erythrina* (Jamaika, Westindien). Genauer studiert sind das von Greshoff und van Silleboldt dargestellte *Derris* C₃₀H₂₁O₇·(OCH₃)₃ aus *Derris elliptica* Benth. und das *Pachyrhizid* C₃₀H₂₄O₁₀ aus *Pachyrhizus angulatus* Rich, beide auf Java, den Sundainseln und der malayischen Halbinsel vorkommend. Aus dem in Nordbrasilien weitverbreiteten *Timbó* (*Paullinia pinnata* und *Derris negreensis*) wurde von Pfaff das *Timbóin*, C₃₄H₃₂O₁₈ gewonnen. In der letzten Zeit wurde von Porst-Pauwels in Fischgiften aus dem Surinamgebiete (Holländisch Guyana) ein *Loucho*carpusarten (Nekoe) mit *Derris* verwandte Körper

¹⁾ Hartwich und Geiger. Ar. d. Pharmacie 1901, 501.

²⁾ C. Hartwich, Beitrag zur Kenntnis der *Strychnos*drogen. (Festschrift des Schweiz. Apotheker-Vereins 1893, 71.

³⁾ H. G. Santesson, Ar. d. Pharmacie 1893, 591.

⁴⁾ H. Pabisch, Über die *Tubawurzel* (*Derris elliptica* Benth.) Pharm. Centralh. 1905, 701.

gefunden, und zwar das kristalline Nekooid, $C_{37}H_{21}O_8(OCH_3)_3$, das harzartige β -Nekooid, $C_{36}H_{30}O_{10}$ und das Anhydronekooid, $C_{33}H_{22}O_4 \cdot OCH_3$. Diese Körper sind alle stickstofffrei, nicht glykosidisch, harzartig und für Fische schon in kleinen Dosen höchst giftig. Durch Behandlung mit Salzsäure können sie in Anhydrokörper übergeführt werden. Es liegt die Vermutung sehr nahe, daß diese Substanzen einer homologen Reihe sind, deren weitere Ergebnisse folgen. Den Schluß bildete eine genaue, anatomische Beschreibung der verbreitetsten Fischgiftwurzel, der Tubawurzel (*Derris elliptica* Benth.), welche im allgemeinen den Bau des Papiionaceae-Dalbergicaetypus zeigt und sich besonders durch die weiten Gefäße, den unterbrochenen zwei- bis dreireihigen Sklerenchymring und das Auftreten mächtiger Gruppen weiltumiger, zartwandiger Gerbstoffschläuche auszeichnen, und strotzend mit einem braungefärbten, kleinkörnigen Inhalte gefüllt sind. Dieser Inhalt gibt mit konz. Salpetersäure die gleiche Rotfärbung, wie das von *Greshoff* isolierte Derrid und dürfte auch der Sitz desselben sein. Einen ähnlichen Bau zeigen auch die Fischgiftwurzeln der *Louhocarpus*-, *Tephrosia*- und *Piscidia*arten. (Siehe *H. Pabisch*, Über die Tubawurzel (*Derris elliptica* Benth.). Pharm. Centralh. 1905, 701.

III. Mittwoch, den 27. September.

II. Abteilung.

Physik. einschließlich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

Pictet-Berlin: „Über industriellen Sauerstoff, seine Herstellung und Verwendung“, und „Über die Theorie der Verflüssigung der Luft“ (mit Experimenten).

IV. Abteilung.

Chemie, einschließlich Elektrochemie.

C. Schall: „Über die Zähigkeit unterkühlter Lösungen“.

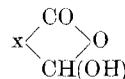
Es wurde die innere Reibung einer Anzahl Lösungen von hauptsächlich Fettsäureestern in flüssigem (unterkühltem) Thymol bestimmt und mit dem Gehalt zunehmend erniedrigt gefunden. Der Unterschied der Temperatur des genannten reinen Phenols, gegenüber derjenigen des gleich zähen, esterhaltigen sei d . Derselbe erweist im großen und ganzen das Verhalten der bekannten Siedeerhöhung auf. Es gilt offenbar: $d_t = k_t \cdot n(t)$, n = aufgenommene Mol.-Zahl Ester, k_t eine Konstante (vergleichbar der molaren Siedeerhöhung) die aber mit t sich vermindert. Gegen 20° (genauer ließ sich das nicht feststellen), hat k_t den Wert der molaren Gefrierdepression des Thymols (85°). Die Differenz zwischen gefundenem und nach Gleichung (I) berechnetem d beträgt höchstens Bruchteile eines Grades, für Methylformiat und Acetat etwas mehr, für Methylbenzoat (und Toluol), welche Methyl- und Benzolring mit dem Thymol gemeinsam haben, ist sie bedeutend.

Zwischen $20-30^\circ$ nimmt übrigens k_t so langsam ab, daß hier scheinbar lediglich gilt $\eta_{L\ddot{o}s.} = f(t + g)$

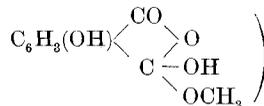
s. Phys. Zeitschrift 3, 42, während statt g (der Erniedrigung des Erstarrungspunktes) $d = \varphi(t, t)$ einzuführen wäre. Folgerungen aus Gl. (I), so die Unabhängigkeit des Verhältnisses der d zweier Ester von t , die Gleichheit der d , beziehentlich Zähigkeiten für äquimolare Lösungen bestätigen sich im allgemeinen. Glycerin an Stelle des Thymols ließ schon früher ein diesem ähnliches Verhalten vermuten, desgleichen bestehen Analogien bei Anilin und Nitrobenzol. Es scheint eine allgemeinere Beziehung vorzuliegen. Dieselbe dürfte in speziellen Fällen vielleicht zur Ermittlung von n nach Gl. (I) dienen und zwar für relativ leichtflüssige Substanzen, aufgenommen in sehr zähen, bei welchen die üblichen Mol. Gewichtsbestimmungsmethoden versagen können.

R. Wegscheider: „Zur Tautomerie der Aldehydsäuren“.

Die untersuchten o-Aldehydsäuren (mit Ausnahme der Opiansäure) haben (und zwar z. T. in außerordentlich hohem Maße) kleinere Affinitätskonstanten als die Säuren, die von ihnen durch Austausch der COH-Gruppe gegen Wasserstoff hervorgehen. Die Aldehydgruppe erscheint also wider Erwarten in ihnen nicht als negativierender, sondern als positivierender Substituent; auch läßt sich der Einfluß der Aldehydgruppe (abweichend vom *Ostwald* sehen Faktorengesetz) nicht durch einen annähernd konstanten Faktor ausdrücken. Man kann annehmen, daß die o-Aldehydsäuren in wässriger Lösung zum Teil (bisweilen ganz überwiegend) als Oxy-laktone



vorhanden sind. Die NO_2 -Gruppe (insbesondere in o-Stellung zur Aldehydgruppe) begünstigt die Oxy-laktonform, die Methoxygruppe, die normale Carbonsäureform. Analog können Anomalien der Affinitätskonstanten auch in anderen Fällen (z. B. bei den 4-Oxyphtalestersäuren durch das Auftreten von



gedeutet werden. Diese Auffassungen sind zunächst nicht viel mehr als eine Übersetzung der Tatsachen in die Sprache der Strukturchemie. Vielleicht werden sie aber auch für die Prognose der chemischen Reaktionsfähigkeit verwendbar werden, wenn für den zweiten Faktor, der (neben dem Mengenverhältnis der tautomeren Formen) die Natur der aus tautomeren Stoffen entstehenden Umsetzungsprodukte bestimmt, nämlich für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konstitution, genügend viele Gesetzmäßigkeiten aufgefunden sein werden.

Meyer-Breslau: „Über Molekulargewichtsbestimmungen in festen Lösungen“.

Julius Meyer-Breslau berichtet über eine Arbeit, die er gemeinsam mit *P. Engler-Breslau* ausgeführt hat. Er erörtert die vollständige Analogie, die einerseits zwischen Siedepunkt, Gefrierpunkt und Sublimationspunkt, und andererseits