

die Entwässerung mit einer gleichzeitigen Reinigung des Spiritus von Fuselölen verbunden, ohne daß hieraus irgendwelche nennenswerte zusätzliche Kosten entstehen. Diese selbsttätige Reinigung des absoluten Alkohols dürfte eher als ein Vorteil des Hiag-Verfahrens zu bezeichnen sein, da auf Grund dieser Sachlage nach dem Hiag-Verfahren ein besonders reiner absoluter Alkohol gewonnen wird, was hauptsächlich für pharmazeutische Zwecke und für Zwecke der Lösungsmittelindustrie von Bedeutung ist; insbesondere die Lösungsmittelindustrie, in der absoluter Alkohol in steigendem Maße benutzt wird, legt großen Wert auf die Reinheit des absoluten Alkohols und auf die Abwesenheit der unangenehm riechenden Nachlaufprodukte.

Dr. E. von Retze.

Erwiderung.

Die Ausführungen des Dr. v. Retze über das Hiag-Verfahren können nicht unwidersprochen bleiben. v. Retze gibt selbst zu, daß „sich die Nachlaufprodukte, d. h. die Fuselöle bei dem Hiag-Verfahren zwangsläufig von dem absoluten Alkohol trennen“. Hiermit decken sich aber meine früheren

Angaben ganz eindeutig, daß es nämlich einen gewissen Nachteil beim Hiag-Verfahren bedeutet, wenn die Nachlaufprodukte des Rohspiritus abgeschieden werden müssen, obwohl ihre Abscheidung im vorliegenden Falle keineswegs notwendig ist. Es ist daher nicht verständlich, warum meine Ausführungen über das Hiag-Verfahren zum Teil als überholt gelten sollen. Daß die zwangsläufige Abscheidung der Nachlaufprodukte bei der Verwendung des absoluten Alkohols zu chemischen oder pharmazeutischen Zwecken vorteilhaft ist, ist selbstverständlich. Das Gegenteil ist von hier auch nie behauptet worden. Wie aber die zwangsläufige Abscheidung des Methylalkohols bei den azeotropischen Destillationsverfahren als Vorteil bei der Herstellung von absolutem Alkohol zu chemischen und pharmazeutischen Zwecken, aber als unbestritten Nachteil bei der Herstellung von Treibstoffalkohol zu bezeichnen ist, so muß in gleicher Weise auch beim Hiag-Verfahren die zwangsläufige Abscheidung der Nachlaufprodukte gewertet werden. Gegen diese Folgerung sich verschließen zu wollen, hieße einseitig nur zugunsten des Hiag-Verfahrens zu urteilen. Dr. K. R. Dietrich.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.

21. bis 23. März 1932.

Vorträge und Demonstrationen über Probleme und Grundlagen biologischer Oxydationsvorgänge.

Montag, den 21. März.

Vorsitz: V. Henri.

René Wurms, Paris: „La signification biologique des potentiels d'oxydo-reduction.“

Einleitend berichtet Vortr. über die Bedeutung des Potentials als Maßstab der freien Energie einer Reaktion und die besonders von Amerikanern (M. Clark) ausgebauten Theorie des Red-Ox-Potentials von Farbstoffen im Gemisch mit der zugehörigen Leukobase. Biologisch interessant ist das System Bernsteinsäure-Fumarsäure, das in Gegenwart eines Katalysators wie Zellextrakte ein definiertes Potential ergibt. Der Unisatz der Bernsteinsäure z. B. mit Methylenblau zu Fumarsäure und Leuko-Methylenblau, der besonders von Thunberg untersucht worden ist, wird ermöglicht durch die Potentialdifferenz der beiden Systeme: Bernsteinsäure \rightleftharpoons Fumarsäure einerseits und Methylenblau \rightleftharpoons Leuko-Methylenblau andererseits. Ähnlich zu betrachten sind die Systeme Essigsäure \rightleftharpoons Acetaldehyd, Milchsäure \rightleftharpoons Brenztraubensäure, Glucose \rightleftharpoons Gluconsäure. Indessen sagt das Potential nichts über die Geschwindigkeit der Reaktion aus, wir können also auf Grund der Kenntnis des Potentials allein nicht sagen, ob eine Reaktion auch vor sich gehen wird. — Das in der Zelle herrschende Potential wird im wesentlichen von den Eiweißstoffen bestimmt, und zwar besonders von den Sulfhydrylverbindungen. Das Potential der Zelle ist so niedrig, daß die geprüften Farbstoffe vollständig reduziert werden. — Vortr. berichtet über die Methodik der Potentialmessung und hebt besonders die Mikroinjektion nach Needham hervor. —

In der Diskussion beantwortet der Vortr. die Frage von R. Kuhn betreffs des Red-Ox-Potentials der in der Zelle wirksamen Hämone dahin, daß die geringe Menge der Katalysatoren in bezug auf das Zellpotential bedeutungslos sei. Über Arbeiten aus dem Laboratorium von Michaelis berichtet Friedheim, daß es sich als unmöglich herausstellte, das Potential von Hämoglobin \rightleftharpoons Methämoglobin zu bestimmen, wie dies Conant früher versucht hat. Dagegen geben die Hämochromogene gut messbare Potentiale. O. Warburg fragt nach der Gültigkeit des Nernstischen Gesetzes (Abhängigkeit des Potentials von dem Verhältnis der Menge der reduzierten und oxydierten Substanz) bei den Systemen Bernsteinsäure \rightleftharpoons Fumarsäure, Milchsäure \rightleftharpoons Brenztraubensäure, Glucose \rightleftharpoons Gluconsäure und Essigsäure \rightleftharpoons Acetaldehyd. Wie Vortr. erwähnt, trifft die geforderte Abhängigkeit vom Verhältnis Red/Ox nur für das System Bernsteinsäure \rightleftharpoons Fumarsäure zu, wonach also die „Potentiale“ der anderen genannten Systeme nicht als wahre Potentiale zu betrachten sind (auch nicht Xanthin \rightleftharpoons Hypoxanthin). Warburg erläutert die Unmöglichkeit der An-

wendung der Potentiale zur Vorausberechnung des beim Mischen zweier Systeme eintretenden Reaktionsverlaufes an dem Beispiel Hämoglobin - Methämoglobin + Methylenblau - Leuko-Methylenblau, wo die Reaktion durch Adsorptionsverbindungen zwischen Methylenblau und Hämoglobin kompliziert wird. —

Vorsitz: K. Freudenberg.

Hermann O. L. Fischer, Berlin: „Über Hexose- und Triosephosphorsäuren.“

Willstätter und Lüdecke stellten aus Glycerin und konzentrierter Phosphorsäure bei 140° Glycerin-Phosphorsäureester her, Neuberg benutzte Phosphorylieren von Zuckern. Auch aus Zucker und Metaphosphorsäuremethylester wurden Zucker-Phosphorsäure-Verbindungen dargestellt. Weiteste Verbreitung fand die Methode E. Fischer mit Phosphorychlorid in Pyridin. Um die mit Phosphorsäure zu veresterte Gruppe festzulegen, besetzt man die anderen in Frage kommenden Hydroxylgruppen des Zuckers, Glycerins usw. mit schützenden Gruppen, wie Aceton, Benzaldehyd, Acetyl. Störend macht sich bei der nachträglichen Abspaltung der Schutzgruppen die durch mildes Alkali begünstigte Acylwanderung geltend, so daß man z. B. aus reinem α -Glycerinester ein Gemisch von Di-, Tri- und β -Ester erhält. Mit Metaphosphorsäureester lassen sich Dioxyacetone und Glycerinsäure phosphorylieren, Glycerinaldehyd ist der Phosphorylierung auf diesem Wege nicht zugänglich. Das Methoxy-Cycloacetal des Glycerinaldehyds ist zwar leicht phosphorylierbar, aber die Isolierung der Glycerinaldehyd-Phosphorsäure gelingt nicht. Als brauchbar erwies sich die Methode der Benzylsperrung nach Freudenberg, denn nach der Phosphorylierung können aus dem Cycloacetal die Beuzylgruppen durch Reduktion zu Toluol mit Palladiumwasserstoff entfernt werden. Das Cycloacetal ist dann leicht spaltbar zur Glycerinaldehyd-Phosphorsäure, deren Calciumsalz jetzt kristallisiert dargestellt worden ist. Es wäre möglich, daß im biologischen Abbau aus der Hexosediphosphorsäure zunächst Glycerinaldehyd-Phosphorsäure entsteht, jedenfalls wird der neue Phosphorsäureester von Hefesaft vergoren, ein Fortschritt gegenüber dem nicht vergängbaren Glycerinaldehyd. — Die genauer bekannten Phosphorsäureester der Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen im Molekül sind der Harden-Young-Ester (Hexosediphosphat), der Robison-, Neuberg- und Trehalose-monophosphorsäure-Ester. Hexosediphosphat ist Fructofuranose-1,6-diphosphorsäure-Ester; Neuberg-Ester, der durch partielle Hydrolyse des Harden-Young-Esters dargestellt wird, ist Fructofuranose-6-phosphorsäure-Ester. Robison-Ester ist Gluco-pyranose-6-phosphorsäure-Ester. Die Struktur des Hexosediphosphats und des Neuberg-Esters folgt aus dem hydrolytischen Abbau zu Fructose und der Bildung eines Osazons. Ferner entsteht aus dem Harden-Young-Ester mit methylalkoholischer Salzsäure ein Methoxylderivat, aus dem mit Knochenphosphatase Methylfructosid gewonnen wird. — Aus der Säurehydrolyse des Robison-Esters erkannten schon Lohmann und Meyerhof, daß der Ester nicht einheitlich aus Glucose-Phosphorsäure-Ester besteht, wie auch die Aldosetitration nach Willstätter-Schudel mit Jod nur

etwa 50% Aldose im rohen Robison-Ester anzeigt. Durch häufiges Umkristallisieren des Brucinsalzes gelang es Robison und King, einen 100% Aldose enthaltenden Ester zu isolieren. — Der bei der biologischen Darstellung des Robison-Esters bisweilen auftretende Trehalosemonophosphorsäure-Ester konnte als Glucosido-glucose-6-phosphorsäure-Ester identifiziert werden. — Nach den Arbeiten von P. A. Levine und Mitarbeitern ist es heute möglich, die biologisch interessanten Zucker-Phosphorsäuren synthetisch zu bereiten. Durch Acetonierung lassen sich bestimmte Hydroxylgruppen vor der Phosphorylierung schützen, während andere OH-Gruppen allein der Reaktion zugänglich bleiben. Aus Di-Acetylglucose entsteht mit Phosphorylchlorid in Pyridin Glucose-3-phosphorsäure-Ester, aus Monoacetoglucose Glucose-6-phosphorsäure. Besser geeignet zur Darstellung von Glucose-6-phosphorsäure (synthetischer Robison-Ester) wäre Isodiacetoglucose, in der nur die 6-Stellung frei ist. —

Vorsitz: G. Bredig.

Fritz Haber, Berlin: „Über Radikalketten in Lösungen.“

Vortr. berichtet über die Untersuchungen der Oxydation von Sulfatlösungen mit Kupfer als Katalysator und durch Bestrahlung, die ausführlich an anderer Stelle¹⁾ publiziert worden sind. Hinzuzufügen ist, daß die bei der Kupferkatalyse beobachtete Unabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck einer Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck weicht, wenn man der Lösung Sulfid-Ionen zusetzt, die kettenverkürzend wirken. — Die Cannizzarosche Reaktion wurde in Gemeinschaft mit E. Friedländer am Benzaldehyd neuerlich studiert. Es zeigt sich, daß mit reinster, in Silbergefäßen dargestellter Kalilauge die Dismutationsgeschwindigkeit sehr klein ist. Bringt man die Kalilauge in Berührung mit Glaspulver, so steigt die Dismutationsgeschwindigkeit enorm an. Dafür sind folgende Metalle nicht verantwortlich: Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel (als zweiwertige Hydroxyde), denn Zusatz dieser Metalle hemmt die Reaktion. Merkwürdigerweise beschleunigen Alkohole die Dismutation, und zwar nicht nur Benzylalkohol, sondern auch andere Alkohole. Die während der Dismutation beobachtete Oxydation durch Luftsauerstoff wird durch diese Alkohole gehemmt. Als dismutationsbeschleunigend wurden Silberoxyd und Ni_2O_3 beobachtet. —

In der Diskussion äußert sich J. Frank zur Frage der Lebensdauer der durch Bestrahlung angeregten Verbindungen. Die Bestrahlung bewirkt chemische Umwandlung, und zwar Ionisierung (Elektronenaffinitätspektrum). Die Speicherung der Energie als Ionisierung ist so stabil, daß das angeregte Molekül warten kann, bis es einen zur Umsetzung geeigneten Partner findet. —

Michael Polanyi, Berlin: „Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierung.“

Der Vortrag ist im Referat bereits erschienen²⁾. —

Dienstag, den 22. März.

Vorsitz: H. Fischer.

Demonstrationen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Zellphysiologie.

Otto Warburg und Erwin Negelein: „Lichtempfindlichkeit von Kohlenoxyd-Pyridin-Hämochromogen.“

Das Absorptionsspektrum einer Lösung von Kohlenoxyd-Pyridin-Hämochromogen wurde projiziert. Bestraht man die Farblösung seitlich mit großer Intensität, so wird Kohlenoxyd abgespalten, sichtbar durch die Änderung der Lage der Absorptionsbanden. Das Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung weicht dem Spektrum des freien Pyridin-Hämochromogens. —

Otto Warburg und Erwin Negelein: „Spirographishäm.“

Das Absorptionsspektrum des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung³⁾ hat Banden bei $431\text{ m}\mu$ (γ - oder Hauptbande), $512\text{ m}\mu$ (β' -Bande), $540\text{ m}\mu$ (β -Bande) und $591\text{ m}\mu$ (α -Bande). Die Kohlenoxydverbindung des Hämoglobins hat

Absorptionsbanden bei $418\text{ m}\mu$ (Hauptbande), $540\text{ m}\mu$ (β -Bande) und $570\text{ m}\mu$ (α -Bande). Ähnlich dem Ferment ist Spirographis-Hämoglobin, dessen Banden (der Kohlenoxydverbindung) bei $434\text{ m}\mu$ (Hauptbande), $554\text{ m}\mu$ (β -Bande) und $594\text{ m}\mu$ (α -Bande) liegen. Die Banden des Ferments und des ihm ähnlichen Spirographis-Hämoglobins sind demnach gegenüber dem Bluthämoglobin nach Rot verschoben. Diese Verschiebung wurde augenfällig gezeigt, indem die Absorptionsspektren von reduziertem Bluthämochromogen und Spirographis-Hämochromogen übereinanderprojiziert wurden. Chemisch unterscheidet sich Spirographishäm vom Bluthäm im wesentlichen durch ein überzähliges Sauerstoffatom, das, wie die Oximbildung beweist, als Keto-Sauerstoff vorliegt. —

Fritz Kubowitz und Erwin Haas: „Nebenbanden des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung.“

Zur Bestimmung der Lage der Nebenbanden des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung nach Warburg und Negelein zeigte es sich als wünschenswert, das zur Bestrahlung dienende monochromatische Licht einem Monochromator zu entnehmen, da in diesem Falle jede beliebige Wellenlänge (in Frage kommt der Bereich von etwa 400 bis $650\text{ m}\mu$) erhalten werden kann. Bisher scheiterte die Verwendung des Monochromators an der geringen Intensität der austretenden monochromatischen Strahlung, und man hatte als Lichtquelle die Quecksilberlampe oder Effektkohle verwenden müssen. Hierbei tauchte aber für jede neue Wellenlänge die Schwierigkeit der Ausfilterung und Isolierung auf. Durch Verwendung von Cer-Effektkohle, die im sichtbaren Gebiet nahezu kontinuierlich und mit großer Intensität leuchtet, und einer Spezialbogenlampe (rotierende Anodenkohle) gelang es den Vortr., die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtes für eine Breite von etwa $5\text{ m}\mu$ auf das erforderliche Maß zu bringen. Für die übliche Anordnung war aber auch diese Intensität zu gering. Deshalb mußte die Lichtempfindlichkeit der atmenden Zellen erhöht werden. Die Lichtempfindlichkeit setzt sich zusammen aus: Photochemischer Zerfall

Spontanzerfall

Der photochemische Zerfall ist natürlich temperaturunabhängig, aber die Spontandissoziation wird bei tiefer Temperatur erniedrigt. Durch Arbeiten bei 0° wurde eine Lichtempfindlichkeit erzielt, für die die aus dem Monochromator kommende Intensität ausreichte. Mit Hilfe dieser Vorrichtung wurde das Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung erneut bestimmt. Die Lage der Nebenbanden ist: $512\text{ m}\mu$ (β' -Bande), $540\text{ m}\mu$ (β -Bande) und $591\text{ m}\mu$ (α -Bande, die stärkste Nebenbande). —

Erwin Negelein: „Über ein neues Häm.“

Ist das Häm des sauerstoffübertragenden Ferments ein Phäohäm, ähnlich dem Spirographishäm, so kommen Phäohämme nicht nur bei niederen Tieren, sondern überall in atmenden Zellen vor. Da diese Hämme recht reaktionsfähig sind, wurde die Isolierung des zugrunde liegenden Porphyrins erstrebt. Beim Behandeln mit Ferrochlorid und Salzsäure geben die meisten Hämme ihr Eisen ab, und mit dieser Methode wurde zunächst aus Taubenmuskel ein Porphyringemisch extrahiert. Vor den Hämme haben die Porphyrine den großen Vorzug, daß Gemische sich durch Fraktionierung aus Äther mit Salzsäure nach Willstätter-Mieg trennen lassen, um so leichter, je weiter auseinander die „Salzsäurezahlen“ liegen. Auf diese Weise konnte aus Taubenmuskel ein neues Porphyrin isoliert, kristallisiert dargestellt und analysiert werden. Das Absorptionsspektrum gleicht dem des Spirographisporphyrins weitgehend und ist also vom Blutporphyrin verschieden (Demonstration der übereinanderprojizierten Spektren). Bequem ließ sich das neue Porphyrin aus rohem Neenkischen Bluthäm gewinnen, dem es als Verunreinigung zu etwa 0,2% beigemengt ist. Nach der Analyse unterscheidet sich das neue Porphyrin vom Spirographisporphyrin nur durch eine zusätzliche CH_2 -Gruppe. Die Reaktion mit Hydroxylamin zeigt das Vorhandensein von Keto-Sauerstoff an. — Durch Einführung von Eisen in das Porphyrin erhält man ein Häm, dessen Hämochromogenbanden gegenüber dem Bluthäm nach Rot verschoben sind. (Demonstration.) Dieselbe Hämochromogenreaktion erhält man direkt aus Taubenmuskel, was beweist, daß das isolierte Porphyrin kein Kunstprodukt ist, sondern schon in der Zelle als Häm vorkommt. Das neue Häm gibt mit nativem Globin eine hämoglobinartige

¹⁾ Naturwiss. 19, 450 [1931]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2844 [1931], und Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 1931, 250.

²⁾ Diese Ztschr. 45, 311 [1932].

³⁾ Vgl. Warburg, diese Ztschr. 45, 1 [1932].

Verbindung, die reversibel Sauerstoff und Kohlenoxyd anlagert. Als Name für das neue Hämin wird Kryptohämin vorgeschlagen. —

C. V. Smythe: „Über eine Reaktion des Methylglyoxals.“

Die von Meyerhof entdeckte Tatsache, daß Methylglyoxal aus einer Lösung, die Spuren Cyanid enthält, verschwindet, wurde weiter untersucht. Von Meyerhof war festgestellt worden, daß sich bei dieser Reaktion eine Säure bildet, über die Ariyama aussagen konnte, daß es nicht Milchsäure war. Vortr. bewies, daß aus dem Methylglyoxal Brenztraubensäure entsteht, die als Phenylhydrazon isoliert und mit Carboxylase⁴⁾ quantitativ bestimmt wurde. Es zeigt sich, daß etwa 50% des Methylglyoxals in Brenztraubensäure verwandelt werden. Die anderen 50% müssen ein Reduktionsprodukt des Methylglyoxals sein, da in Abwesenheit von Sauerstoff gearbeitet wurde. Es gelang, das Phenylhydrazon und Semicarbazone dieses Reduktionsproduktes abzuschneiden, deren Analysen auf dimerisierten Milchsäurealdehyd stimmen. —

In der Diskussion äußert Hauser die Ansicht, daß die Rotverschiebung im Spektrum des Spirographihämins gegenüber dem Bluthämin vielleicht auf der Lage der Keto-CO-Doppelbindung zu den anderen Doppelbindungen im Häminmolekül beruhe. Warburg weist darauf hin, daß die auffällige Spektralverschiebung wohl auf der Bildung eines neuen Ringes beruhe, wie H. Fischer es für andere Porphyrine letzthin gezeigt hat. Auf die Frage von Henri betreffs der Differenzen in der absoluten Höhe der Absorptionsbanden bei den verschiedenen Häminen antwortet Warburg, daß die Höhe sehr leicht durch Verunreinigungen herabgedrückt wird, auch spielt der Aggregatzustand eine Rolle, so daß man aus den sehr steil ansteigenden Banden des Fermentes eventuell schließen könnte, daß das Ferment in der Zelle in fester Form adsorbiert vorliegt. — Freudenberg berichtet über die Lage von Eiweißabsorptionsbanden im Ultraviolett, da aus den am sauerstoffübertragenden Ferment der Atmung gemessenen Ultravioletten eventuell auf die dem Globin entsprechende Eiweißkomponente des Fermentes geschlossen werden kann. Warburg erwidert, daß beim eiweißfreien Hämin schon Andeutungen dieser Banden vorhanden sind, die durch die Eiweißkomponente nur verstärkt werden. — Willstätter weist darauf hin, daß bei den Untersuchungen über Chlorophyll a und b sich das Verhältnis der beiden Komponenten in den Pflanzen überall als bemerkenswert gleich herausgestellt hätte, nur in der Gruppe der Phäophyceen ist das Verhältnis zugunsten der b-Komponente des Chlorophylls verschoben. Ebenso wäre zu hoffen, daß ein Organismus gefunden würde, der im Verhältnis zum Bluthämin mehr Kryptohämin enthält als die bislang untersuchten Zellen. Haurovitz bemerkt, daß an den bisherigen Untersuchungen über die katalatische Wirkung von Bluthämin der eventuelle wechselnde Betrag an beigemengtem Kryptohämin berücksichtigt werden müsse. — Zur Methylglyoxalumwandlung durch Cyanidspuren bemerkt Mendel, daß die gärungssteigernde Wirkung von Cyanidspuren⁵⁾ vielleicht auf der von Smythe berichteten Reaktion beruhe, insbesondere da die entstehende Brenztraubensäure ihrerseits gärungsbeschleunigend wirkt; und zwar steigt die Gärung über den anaeroben Wert, so daß mit der Wirkung der Blausäure auf die Pasteursche Reaktion, die Meyerhof andeutet, allein nicht gerechnet werden kann. —

Vorsitz: R. Willstätter.

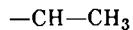
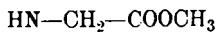
Karl Zeile, München: „Hämme als Atmungskatalysatoren.“

Für drei Fermente ist heute die Häminkonstitution erwiesen: für das sauerstoffübertragende Ferment der Atmung, für die Katalase und für die Peroxydase. Am bekanntesten Hämin, dem Bluthämin, finden wir schon Andeutungen der katalytischen Fähigkeiten. So wirkt Bluthämin, wie Kuhn fand, katalytisch, und bei der Oxydation von z. B. Leinöl, Cystein, Benzaldehyd und einigen Trienen erweist sich Hämin als Sauerstoffüberträger brauchbar. Immerhin besteht zwischen dem Bluthämin und den Fermenten ein gewaltiger Unterschied in bezug auf die Schnelligkeit der Übertragung; die Katalase ist z. B. etwa 3.10⁶ mal aktiver als das Bluthämin. — Nach den Arbeiten von Zeile und Hellström gelingt es nicht, aus den katalasehaltigen Lösungen ein Hämin zu isolieren, dessen

⁴⁾ Vgl. z. B. Mendel, diese Ztschr. 45, 133 [1932].

⁵⁾ Loc. cit.

Spektrum mit dem der Katalase übereinstimmt, denn bei der alkalischen Reduktion mit Hydrosulfit erhält man das Spektrum des Proto-Hämochromogens. Hieraus möchte man schließen, daß das Katalasehäm identisch mit Bluthämin ist, und daß nur die spezifische Bindung an einen vermutlich kolloidalen Träger die Aktivitätssteigerung bedingt. Seinem chemischen Verhalten nach zeigt sich das Porphyrin des in den Zellen enthaltenen Histohämats oder, nach Keilin, Cytochrom als ähnlich dem Katalasehäm. Schon der Entdecker der Histohämantine, Mac Munn, hatte Hämatoporphyrin aus Zellen isoliert. Später haben Hill und Keilin aus dem Cytochrom c Hämatoporphyrin dargestellt, doch ließ sich bei milder Enteisenung ein vom Hämatoporphyrin verschiedenes Porphyrin darstellen, das bei Eiseneinführung wieder das Spektrum des Cytochroms c zeigte. Charakteristisch für dieses Porphyrin ist die Unlöslichkeit in Äther, und nach mäßiger Reinigung durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd erhielt man ein Produkt, das außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch Chlor und Schwefel enthält. — Protoporphyrin enthält zwei Vinylgruppen ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Das Bromwasserstoff - Anlagerungsprodukt ($-\text{CHBr}-\text{CH}_2$) gibt mit Wasser Hämatoporphyrin ($-\text{CHOH}-\text{CH}_3$); mit stickstoffhaltigen Basen, wie Glykokoll-ester, erhält man substituierte Verbindungen wie folgt:



In der Diskussion äußert sich K. Stern über neue Bestimmungen des isoelektrischen Punktes der Leberkatalase, der zu pH 5,4 gefunden wurde. Hieraus würde man schließen, daß die Eiweißkomponente der Katalase weniger globin- als albuminähnlich ist, wofür auch die Fällung durch Nitrate spricht. — Warburg geht auf das allein für die Häminnatur der Katalase beweisende Grundargument ein, indem er fordert, daß durch Zusatz einer bestimmten Menge Blausäure die Wirksamkeit um denselben Betrag erniedrigt wird, wie freies Hämin in Blausäurehäm übergeführt wird, was am Spektrum zu erkennen ist. — Zeile weist darauf hin, daß ein derartiger Versuch gemacht worden ist, wobei allerdings aus methodischen Gründen für die Beobachtung des Spektrums weit höhere Konzentrationen verwendet werden müssen als bei der Bestimmung der Wirksamkeit. — Haurovitz weist darauf hin, daß die Bindung von stickstoffhaltigen Basen an Hämatoporphyrin auf physiologischem Wege bekannt ist. —

Vorsitz: J. B. S. Haldane.

D. Keilin, Cambridge: „Cytochrome in relation to cellular oxidation.“

Aerobe Zellen zeigen bei Sauerstoffabschluß bei Betrachtung des durch Zellsuspension gegangenen Lichtes im Spektroskop Absorptionsbanden, die für Häminverbindungen charakteristisch sind. Diese Hämme sind die von Mac Munn entdeckten Histohämantine, die Keilin wegen der von ihm gefundenen sehr weitgehenden Verbreitung Cytochrom nennt. Aus dem Spektrum schließen wir, daß drei Hämme im Cytochrom enthalten sind, deren drei α -Banden wir getrennt erblicken, während die drei β -Banden sehr dicht beieinander liegen. Das Spektrum des oxydierten Cytochroms ist praktisch nicht wahrnehmbar, so daß beim Schütteln mit Sauerstoff das Cytochromspektrum verschwindet. Die Existenz mehrerer Hämme im Cytochrom läßt sich daran erkennen, daß beim Stehenlassen der mit Sauerstoff geschüttelten Zellsuspension die Spektren der drei reduzierten Hämme nacheinander auftreten. — Bei der chemischen Untersuchung des Cytochroms gelang es Keilin, die c-Komponente anzureichern und daraus ein vom Hämatoporphyrin verschiedenes Porphyrin zu isolieren (vgl. den voraufgehenden Vortrag). Über die Rolle des Cytochroms in der Atmung ist die Ansicht des Vortr., daß der Luftsauerstoff von einem unbekannten Ferment (nach Keilin: Indophenoloxidase) auf das reduzierte Cytochrom übertragen wird. Die Brennstoffe werden von dem oxydierten Cytochrom oxydiert. Kohlenoxyd und Blausäure hemmen die Atmung durch Reaktion mit dem „unbekannten Ferment“ (Cytochrom wird vollständig reduziert), Narkotika hemmen die Reaktion von Cytochrom mit den Brennstoffen (Cytochrom liegt vollständig oxydiert vor). Das Spektrum des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung ist ein Cytochromspektrum, denn die Kohlenoxydverbindung des „unbekannten Fermentes“ wird durch angelagertes Cytochrom, vermutlich

die a-Komponente, sensibilisiert. — Als Modell für diese Theorie dient die Oxydation von Cystein durch Zusatz von Cytochrom und „Indophenoloxydase“ (ausgewaschener Muskel). Cytochrom oder Muskelextrakt oder Cystein allein nehmen verschwindend wenig Sauerstoff auf, auch Mischungen, die nicht alle drei Bestandteile enthalten, sind gegen Sauerstoff beständig; nur eine Mischung von Cystein-Cytochrom-Muskelextrakt zeigt Sauerstoffaufnahme. Diese wird, wie die Atmung, durch Cyanid, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd gehemmt, die Kohlenoxydhemmung wird bei Belichtung teilweise aufgehoben. — Den Ansichten von Shiba und Tamaya, betreffend die Autoxydation des Cytochroms kann Vortr. nicht zustimmen, auch die Annahme, daß das Cytochrom zwar Kohlenoxydverbindungen bilde, die aber durch das zur Sichtbarmachung des Absorptionsspektrums verwendete Licht gespalten wird, scheint irrig. —

In der *Diskussion* geht Warburg auf die Sensibilisierungstheorie ein. Schon die Hemmung der Atmung durch Cyanid und Kohlenoxyd (im Dunkeln) macht die Annahme, daß das sauerstoffübertragende Ferment der Atmung eine Eisenverbindung ist, wahrscheinlich. Ferner stimmt keines der drei Cytochrom-Hämin-Spektren mit dem von Kubowitz und Haas jetzt genau gemessenen Spektrum überein. Ferner haben wir Modellversuche, wo wir durch ein Hämin katalytisch Sauerstoff übertragen und wo wir die Übertragung durch Kohlenoxyd hemmen und mit der beim sauerstoffübertragenden Ferment der Atmung angewandten Methode das Spektrum der Kohlenoxydverbindung des katalytisch wirksamen Hämins bestimmen können. Hier finden wir völlige Übereinstimmung des „indirekt“ bestimmten Spektrums mit dem direkt gemessenen. Aus diesen Gründen schließt sich Warburg nicht der Meinung Keilins an, daß wir in dem Spektrum der Kohlenoxydverbindung des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung nicht das Spektrum des Ferments erblicken können, sondern daß die Natur des Fermentes uns unbekannt sei. — Dem Einwand Warburgs, daß keines der drei Cytochromspektren mit dem des sauerstoffübertragenden Fermentes der Atmung übereinstimme, begegnet Keilin durch die Annahme, durch Anlagerung an das „unbekannte Ferment“ werde das Cytochromspektrum verschoben. Zur chemischen Konstitution der Cytochromhämme äußert Hans Fischer, daß er in früheren Arbeiten aus Hefe nur Protohämin neben Spuren Koproporphyrin isoliert habe. Kuhn weist darauf hin, daß es ihm letzthin gelungen sei, das Spektrum des Protohämins durch Bindung an Tyrosin, Tyroxin oder Oxychinolin bis in die Nähe des Cytochromspektrums zu verschieben. —

Vorsitz: C. Neuberg.

Alfred Bertho, München: „Über den Atmungsprozeß der Milchsäurebakterien.“

Zum Unterschied von den Oxydationsfermenten, deren Häminnatur verschiedentlich festgestellt worden ist, ist die Natur der Dehydrasen völlig ungeklärt. Zur Untersuchung der Dehydrase erwiesen sich Milchsäurebakterien als besonders geeignet, da sie keine Katalase enthalten. Es zeigt sich, daß der absorbierte Sauerstoff quantitativ als Wasserstoffperoxyd auftritt. Die Stämme *B. acidophilus*, *B. Delbrücki* und *B. iugurt* wurden zu den Untersuchungen herangezogen. Als Donator wurde Glucose verwendet, die Sauerstoffaufnahme wurde manometrisch gemessen. Bei sehr langen Versuchen war weniger Wasserstoffsperoxyd vorhanden, als dem absorbierten Sauerstoff entspricht, was wohl auf Reaktion des Wasserstoffperoxyds mit aus dem Zucker gebildeten Methylglyoxal beruht. Die Atmung wurde durch zehnfache Variation des Sauerstoffdruckes nicht geändert, der Q-Wert (Kubikmillimeter absorbiert Sauerstoff pro Milligramm Trockensubstanz und Stunde) liegt bei 30—40 und stieg in Ausnahmefällen auf 100. Cyanid, Kohlenoxyd, Urethan, Stoffe, die die Atmung anderer Zellen hemmen, hemmen den Sauerstoffverbrauch der Milchsäurebakterien nicht. Jodessigsäure hemmt die Atmung. — Ebenso wie der Sauerstoffverbrauch werden Chinon und Methylenblau-Reduktion durch Cyanid, Kohlenoxyd oder Narkotika gehemmt. Die relativen Reduktionsgeschwindigkeiten für Sauerstoff, Chinon und Methylenblau sind 1, 4 und 2,5. Der respiratorische Quotient abgegebene Kohlensäure ist 0,5, entsprechend der Bildung aufgenommener Sauerstoff, wogegen früher Meyerhof einen

respiratorischen Quotienten von 1 fand, was auf lange Versuchszeiten und anderes Milieu zurückzuführen ist. Zur Frage, ob das Dehydrasensystem direkt den Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen angreift, oder nur C₃-Verbindungen, in die der Zucker verwandelt wird, scheint bemerkenswert, daß die Glykolyse in Gegenwart von $n/50$ Jodessigsäure vollständig gehemmt wird, während noch eine geringe meßbare Atmung stattfindet. Also greift die Dehydrase den Zucker direkt an. Bei Zusatz von Milchsäure und Methylglyoxal statt Glucose findet man eine geringfügige Atmung, Dioxyacetone und Glycerinaldehyd werden gut veratmet. — Der spektroskopische Befund zeigt, daß in den Milchsäurebakterien die in anderen Zellen sichtbaren Hämme (Cytochrom) fehlen. —

In der *Diskussion* fragt Warburg, ob Vortr. der Ansicht sei, daß die Atmung ausschließlich aerober Zellen mit der Atmung fakultativ aerober Zellen, wie es die Milchsäurebakterien sind, identisch ist, was Vortr. im Hinblick auf das Vorhandensein von Katalase in den aeroben Zellen bejaht. — Meyerhof weist auf die Irreversibilität der Jodessigsäurevergiftung hin, im Gegensatz zu der reversiblen Hemmung der Glykolyse durch Fluorid. —

Mittwoch, den 23. März.

Vorsitz: E. Berl.

P. Harteck, Berlin: „Über Oxydationen mit atomarem Sauerstoff.“

Atomarer Sauerstoff wurde im Entladerohr dargestellt. Die Konzentration der Sauerstoffatome in dem das Entladerohr verlassenden Gasstrom wurde durch die Erwärmung eines Platin-drahtes bestimmt. Die Erwärmung beruht auf Rekombination zu Sauerstoffmolekülen. Die Abwesenheit von Ozon wurde durch Fehlen der Bande bei 2537 Å festgestellt. Bei 0,7 mm Gasdruck und einem Partialdruck der Sauerstoffatome von 0,2 mm ist die Lebensdauer der Sauerstoffatome von der Größenordnung 1 s. Mit Wasser reagiert atomarer Sauerstoff nicht, mit Wasserstoff etwas. Kohlenoxyd wird oxydiert, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid werden zu Phosgen oxydiert. Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, C₆H₁₄) werden ebenfalls oxydiert. — Als Oxydationsmittel lassen sich bisweilen auch Wasserstoffatome in Gegenwart von O₂ verwenden. So reagieren:

$H_2 + O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$; $CO + O_2 + H \rightarrow CO_2 + OH$
(CO reagiert nicht mit Wasserstoffatomen!). Ähnlich wird Methan durch Wasserstoffatome in Gegenwart von Sauerstoff zu Kohlendioxyd oxydiert. — Vortr. geht dann auf die Reaktion von Wasserstoffatomen auf Sauerstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft ein, worüber letzthin referiert wurde⁶.

In der *Diskussion* erwähnt Frankenburger, daß Kohlenoxyd bei 1 at mit Wasserstoffatomen COH bildet, das sich zu Glyoxal polymerisiert. —

Vorsitz: C. Bosch.

Walter Hieber, Heidelberg: „Chemie der Kohlenoxydverbindungen der Schwermetalle.“

Vortr. erörtert an Hand zahlreicher Tabellen die Kohlenoxydverbindungen der Schwermetalle, die wir in flüchtige, nicht flüchtige und salzartige Kohlenoxydverbindungen einteilen. Zu den flüchtigen Verbindungen gehören Chromhexacarbonyl, Eisenpentacarbonyl und Nickeltricarbonyl, zu den nicht flüchtigen z. B. Fe₂(CO)₉ oder CO₂(CO)₆. Interessant ist die Substitution von Kohlenoxyd durch Amine, wie Äthylendiamin, das zwei Mole Kohlenoxyd verdrängt, Phenanthrolin und Pyridin. Fe(CO)₄(C₅H₅N)₃ zerstellt sich bei Belichtung und ist sauerstoffempfindlich. Die diamagnetischen Nitrosylcarbonyle wie CO(CO)₃NO oder Fe(CO)₂(NO)₂ sind leicht flüchtig im Gegensatz zu den nur Kohlenoxyd enthaltenden CO(CO)₄ und Fe(CO)₄. Es ist übrigens darauf hinzuweisen, daß das Kobalt-tetracarbonyl trotz seiner formalen Ähnlichkeit mit dem Nickel-tetracarbonyl zu den nicht flüchtigen Kohlenoxydverbindungen zählt. — Merkwürdigerweise wird beim Zusammengießen von Eisen-pentacarbonyl und Baryt Kohlenoxyd durch Wasserstoff ersetzt, wobei das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert wird, nach folgender Gleichung:



Es zeigt sich hieran, daß eine Kohlenoxydgruppe im Eisenpentacarbonyl besonders reaktionsfähig ist, was wohl darauf beruht,

⁶) Vgl. Vortr. Polanyi.

daß beim Eisenpentacarbonyl nicht wie beim Nickel- und Kobalt-tetracarbonyl Koordinationszahl und Zahl der Kohlenoxydgruppen übereinstimmen. So hat auch die Eisenverbindung im Gegensatz zu den Nickel- und Kobaltverbindungen ein Dipolmoment.

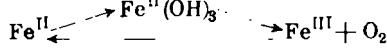
Zur Lichtzersetzung der Carbonyle bemerkte Henri in der *Diskussion*, daß Nickeltetracarbonyl im Ultraviolet kontinuierlich absorbiert, und Frankenburger fügt hinzu, daß es von 450 m μ ab mit der Quantenausbeute 1 zersetzt wird. —

Vorsitz: O. Meyerhof.

Richard Kuhn, Heidelberg: „Wirkung und Spezifität von Eisenkatalysatoren.“

Vergleicht man die Wirksamkeit des reinsten Katalasepräparats mit der Wirksamkeit von Hämin oder Eisensalzen in bezug auf Wasserstoffperoxydspaltung, so zeigt sich, daß bei 0° ein Atom Katalase-Eisen 10⁵ Mole Peroxyd pro Sekunde spaltet, 1 Atom Hämineisen spaltet 10⁻² H₂O₂ und Eisenionen 10⁻⁵ Mole H₂O₂ pro Sekunde und Atom Eisen. Katalase und Hämin zeigen ein Wirkungsoptimum bei pH 7, die Wirkung der Eisenionen steigt mit zunehmender Azidität. Die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration ist für Katalase und Hämin etwa gleich, bei H₂O₂-Konzentrationen von 0,025—0,05 molar ist halbe Sättigung erreicht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Eisenionen steigt dagegen proportional der Konzentrationserhöhung. Die Aktivität des Hämins kann durch Adsorption an inaktiver Kohle auf das 200fache erhöht werden, und zwar nur die katalatische Aktivität, nicht die Wirksamkeit z. B. bei der Leinöoxydation. — In sehr verdünnten Lösungen reagieren Wasserstoffperoxyd (10⁻³—10⁻⁴ molar) und Ferrosulfat stöchiometrisch, indem $\frac{1}{2}$ mol Wasserstoffperoxyd zur Oxydation zu Ferrisulfat verbraucht wird. In konzentrierteren — auch in sauren — Lösungen findet Katalyse statt, wohl nach folgenden Gleichungen: Fe²⁺ + HO⁻OH + H₂OOH → Fe³⁺ + OH⁻ + H₂O + O₂ (die OOH-Radikale geben vielleicht Ketten: OOH + HO⁻OH → O₂ + H₂O + OH⁻; OH⁻ + H₂OOH

→ H₂O + OOH) und OOH + HO⁻OH + Fe³⁺ → O₂ + H₂O + OH⁻ + Fe²⁺. Die Reduktion des Ferrieisens erfolgt nach der Reaktion: 2Fe³⁺ + H₂O₂ → 2Fe²⁺ + 2H⁺ + O₂. Ein mit Valenzwechsel verbundener Kreislauf folgenden Schemas stellt die Katalyse dar:



Die umsatzbestimmende Geschwindigkeit ist die Reduktion des Ferrieisens. Blutkohle, wie Warburg sie für Oxydationsversuche verwendet hat, zeigt geringe katalatische Aktivität. Adsorbiert man jedoch Eisensalze an Kohle oder auch an Graphit, so erhält man ein Präparat von großer katalatischer Aktivität, das in seinen Eigenschaften der Katalase in gewisser Beziehung ähnelt: das pH-Optimum liegt beim Neutralpunkt, die Zersetzungsgeschwindigkeit ist schon bei kleinen (0,8 n) Peroxydkonzentrationen maximal. Ein Eisengraphit-Präparat war 100mal aktiver als Hämin. Maximale Aktivität erhält man, wenn auf etwa 1000 Kohlenstoffatome der Graphitoberfläche 1 Atom Eisen kommt. — Für die Katalase muß man in Anbetracht des Umstandes, daß bei Reduktion ihre Wirksamkeit erlischt, annehmen, daß das Katalaseeisenatom stets dreiwertig bleibt, wofür auch die Nichtheminierung der Katalase durch Kohlenoxyd spricht. Bei der Atmung im tierischen Körper wird also der Sauerstoff zunächst von zweiwertigem Eisen (Hämoglobin = Oxyhämoglobin) an den Verbrennungsort gebracht, dort vollziehen Eisenatome unter Valenzwechsel die Oxydation (sauerstoffübertragendes Ferment der Atmung und vielleicht Cytochrome), und endlich zersetzt dreiwertiges Eisen entstandenes Wasserstoffperoxyd.

In der *Diskussion* deutet Haldane an, wie man aus Stoßzahl (bimolekulare Reaktion) und Zerfallsgeschwindigkeit (monomolekulare Reaktion) für die Charakterisierung der Katalysatoren wichtige Konstanten errechnen kann.

Den Dank der Versammlung an die Veranstalter übermittelt R. Willstätter.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Stand der lebensmittelgesetzgeberischen Arbeiten. Der Entwurf von Grundsätzen für die einheitliche Durchführung des Lebensmittelgesetzes¹⁾ ist kürzlich dem Reichsrat zur Zustimmung zugeleitet worden, nachdem er den Landesregierungen und den beteiligten Interessentenkreisen, z. B. auch dem Verein deutscher Chemiker, zur Stellungnahme vorgelegen hat. Die geplante Verordnung umfaßt 14 Artikel:

1. Art und Umfang der Lebensmittelpolizei, 2. Organisation der Lebensmittelpolizei, 3. Überwachung durch Chemiker, 4. Überwachung durch Tierärzte, 5. Überwachung durch Ärzte, 6. Zusammenarbeit der an der Überwachung beteiligten Untersuchungsanstalten und wissenschaftlichen Sachverständigen, 7. Gewerbliche Sachverständige, 8. Allgemeine Vorschriften für die Überwachung der Betriebe und Verkaufsstellen, 9. Durchführung der Überwachung des Verkehrs mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen, 10. Probeentnahme, 11. Untersuchung der Proben, 12. Strafrechtliche Verfolgung, 13. Jahresberichte über die Ergebnisse der Lebensmittelüberwachung, 14. Inkrafttreten.

An Verordnungen auf Grund des § 5 des Lebensmittelgesetzes sind bisher erlassen worden: über die äußere Kennzeichnung von Lebensmitteln, über Nitritpökelsalz, über Honig, über Kunsthonig, über Kaffee, über Kaffee-Ersatzstoffe und Kaffee-Zusatzstoffe. Weiterhin sind vom Reichsgesundheitsamt herausgegeben worden die Entwürfe von Verordnungen nebst Begründung²⁾ über Kakao und Kakaoerzeugnisse, über Essig und Essigessenz, über Obstkonfitüren und Marmeladen, über Pflaumenmus, über Obstsäfte und Obstsirupe, über Obstgelee und Obstkraut, über Bindemittel bei Wurstwaren, über Speiseeis. Vorderer Veröffentlichung stehen die bereits im Reichsgesundheitsrat behandelten Entwürfe über Teigwaren, über Backhefe, über Backpulver sowie über Konservierungsmittel.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 240 [1930].

²⁾ Entwürfe zu Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände, Verlag von Julius Springer, Berlin.

Die Verordnung über die äußere Kennzeichnung von Lebensmitteln soll demnächst durch eine andere ersetzt werden, deren Entwurf ebenfalls schon im Reichsgesundheitsrat zur Erörterung gestanden hat. Diese neue Kennzeichnungsverordnung wird sich in ihren Grundgedanken von der alten Verordnung nicht unterscheiden, nur in einigen Punkten eine Änderung der Kennzeichnungsvorschriften bringen.

Merres. [GVE. 26.]

Das neue preußische Verwaltungsgesetz. Das in Preußen am 1. Oktober 1931 in Kraft getretene Polizeiverwaltungsgesetz vom 1. Juni 1931 (Pr. Gesetzs. S. 78) stellt den Abschluß einer Umbildung des preußischen allgemeinen Polizeirechts dar, das bislang auf dem Allgemeinen Landrecht von 1794 und dem Polizeiverwaltungsgesetz von 1850 beruhte. Das neue Gesetz faßt die wesentlichen Sätze auf diesem Gebiete des öffentlichen Rechtes zusammen, wie sie bislang in der Übung der Verwaltungsbehörden, der Rechtsprechung des Oberverwaltungsgerichtes und des Kammergerichtes sowie in der Rechtswissenschaft entwickelt waren.

Da es die Stütze für die mannigfache Gebiete des Wirtschaftslebens berührenden Polizeiverordnungen gibt, seien hier einige einschlägige kommentierende Werke aufgeführt: Friedrichs: Das Polizeiverwaltungsgesetz vom 1. Juni 1931, Carl Heymanns Verlag, Berlin 1932; Schnitzker: Das Polizeiverwaltungsgesetz vom 1. Juni 1931, Verlag Franz Vahlen, Berlin 1932; Klausener, Kerstiens, Kempf: Das Polizeiverwaltungsgesetz vom 1. Juni 1931, Verlag C. A. Weller, Berlin 1932.

Merres. [GVE. 28.]

Arsenhaltige Pflanzenschutzmittel. Im Reichsgesundheitsblatt (Heft 18 vom 11. Mai 1932, S. 299) sind bekanntgegeben:

„Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Unglücksfällen beim Gebrauche von arsenhaltigen Pflanzenschutzmitteln, insbesondere gegen Rebschädlinge.“ Merres. [GVE. 27.]