

halten werden. In keinem Falle entsprachen die gefundenen Werthe auch nur annähernd einer Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4$. Die Weber'sche Methode entbehrt deshalb der angemessenen Grundlage. Im allgemeinen zeigen die ermittelten Werthe eine weit grössere Annäherung an die Zahlen des Harries'schen Nitrosites »c«, doch wurde durchschnittlich mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff gefunden. Einem höheren Kohlenstoffgehalte entspricht in der Regel ein niedrigerer Stickstoffgehalt. Ich nehme vorläufig an, dass die nach den Angaben Weber's erhaltenen Producte hauptsächlich Harries'sches Nitrosit »c« sind, das in wechselnden Mengen durch acetonlösliche, während der Einwirkung des Gasgemisches entstandene Oxydationsproducte¹⁾ des Kautschuks verunreinigt ist. Da die gasförmigen Dissociationsproducte des Bleinitrats Sauerstoff enthalten, wäre die Bildung von (nicht mehr oder in vermindertem Grade nitrosirbaren) Sauerstoffadditionsproducten leicht möglich.

Untersuchungen zur Beantwortung der anderen Fragen sind im Gange.

Spandau. Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel & Runge.

31. Wilhelm Biltz: Herrn P. D. Zacharias zur Entgegnung.

(Eingegangen am 9. December 1904.)

In Heft 16 des letzten Jahrganges dieser Berichte²⁾ erhebt Hr. Zacharias Prioritätsansprüche betreffs meiner Gedanken und Schlussfolgerungen über die Theorie des Färbevorganges und wirft mir unzweideutig vor, ich hätte mala fide seine Arbeiten unberücksichtigt gelassen, um die meinen³⁾ um so besser zum Ausdrucke zu bringen. Der von mir auf seine Arbeiten in einer »kleinen Fussnote« gegebene Hinweis erscheint Hrn. Zacharias ungenügend.

Die von Hrn. Zacharias seit 1900 publicirten Arbeiten⁴⁾ umfassen vornehmlich drei Punkte: Die Aufstellung einer Diffusions-

¹⁾ In der ursprünglichen Probe enthaltene, acetonlösliche Verbindungen werden bei der Weber'schen Methode vor der Darstellung des sogenannten Dinitroproductes durch erschöpfende Extraction mit Aceton entfernt.

²⁾ Diese Berichte 37, 4387 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 1766 [1904].

⁴⁾ Färberzeitung 1901, 149, 165; Zeitschr. für phys. Chem. 39, 468 [1902]; Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 233 [1903]; *Αί Θεωρίας τῆς βαφικῆς*. Athen 1900.

theorie, nach welcher der colloidal gelöste Farbstoff in die Faser wandert und dort fixirt wird; zweitens Versuche, die von v. Georgievics u. a. empirisch gefundene Gesetzmässigkeit der Farbstoffbindung $\frac{c_{\text{Faser}}^n}{c_{\text{Flotte}}} = k$ aus dieser Theorie zu deduciren. Drittens eine

Zusammenstellung verschiedener Thatsachen, die für den colloidalen Charakter der Faser sprechen, nebst einer kritischen Besprechung dessen, was über ihre chemischen Eigenschaften bekannt ist.

Die Nützlichkeit dieser zuletzt genannten Mittheilung von Hrn. Zacharias erkenne ich an; auf einen Theil ihres Inhaltes habe ich im Texte meiner in Rede stehenden Arbeit kurz hingewiesen (S. 1768) und ihren Autor in einer Anmerkung citirt. Indem sich Hr. Zacharias bei seinem Angriffe offenbar lediglich auf meine Fussnote S. 1773 bezieht, steht seine Schilderung des Sachverhaltes in dieser Hinsicht mit den Thatsachen nicht in Uebereinstimmung.

Was nun den Werth der Theorien des Hrn. Zacharias angeht, so kann ich mich mit dem Hinweise auf deren bereits von anderer Seite aus erfolgte ausführliche Analyse begnügen.

Eine allgemeine Charakteristik der Arbeiten des Hrn. Zacharias giebt zunächst P. Friedlaender in Richard Meyer's Jahrbuch der Chemie 1901, S. 450:

•Die neueren Publicationen über die Theorie des Färbens sind in ihren Dogmen leider nicht erspriesslicher, als viele der früheren. Das Thema scheint merkwürdigerweise einen starken Anreiz zu theoretischen, abstracten Speculationen zu bieten. Statt neues, experimentelles Material zu bringen, rückt Hr. P. D. Zacharias den Fragen mit Integralen auf den Leib.

Es fragt sich nun, welche Bewandniss es mit den Integralen des Hrn. Zacharias hat; denn eine deductive Ableitung des erwähnten Ausdruckes für die Vertheilung zwischen Faser und Flotte wäre unzweifelhaft ein anerkennenswerthes Verdienst. Leider sind indessen die darauf zielenden Bemühungen des Hrn. Zacharias, wie Wegscheider¹⁾ nachgewiesen hat, nichts als eine »gedankenlose Ausführung von Rechenoperationen«.

Es bleibt noch die in Worten formulirte Theorie des Hrn. Zacharias übrig. Es ist zuzugeben, dass er die colloidale Beschaffenheit von Faser und Farbstoff im wesentlichen zutreffend hervorgehoben hat²⁾. Wie viel er indessen mit dieser These geleistet

¹⁾ Chem.-Ztg. 1902, 372, 729, 1229; vergl. dazu Zacharias, ebenda, 289, 680, 1201.

²⁾ Ich muss hier nochmals betonen, dass ich persönlich nicht auf dem Standpunkte stehe, eine Colloidtheorie für alle Färbvorgänge ausreichend zu crachten. Vergl. diese Berichte 37, 1775 [1904].

hat, ersehen wir aus der kritischen Besprechung neuerer Publicationen über die Theorie der Färbeprocesses durch v. Georgievics¹⁾:

»Die letzte Publication über unsere Frage stammt von P. D. Zacharias. In dieser umfangreichen Abhandlung wird gar kein neues, experimentelles Material beigebracht, dafür aber eine neue (?) Theorie des Färbeprocesses aufgestellt. . . . Färbungen kommen nach Zacharias so zu Stande, dass der Farbstoff zunächst in die genetzte, aufgequollene Faser diffundirt und dann in Folge colloïdaler Fällung fixirt wird: die Aufnahme desselben erfolgt gemäss dem Vertheilungssatze! Bei einiger Kenntniss der einschlägigen Litteratur wird man aus der obigen Definition des Färbvorganges ohne viel Mühe ersehen können, dass Zacharias aus drei Schlagworten, welche den Arbeiten anderer Autoren entnommen sind [»Diffusion« bedingt durch den osmotischen Druck in den Farblösungen (C. O. Weber); »Bildung colloïdaler Niederschläge« (F. Krafft); »Vertheilungssatz« (Georgievics)], seine Theorie des Färbeprocesses construirt hat, die er eigenthümlicherweise neue chemische Färbetheorie« nennt.

Mit Ausnahme der Arbeiten C. O. Weber's habe ich die der genannten Autoren in meiner Abhandlung zum Theil eingehend berücksichtigt; man wird es begreiflich finden, dass ich mich lieber auf die Originallitteratur, als auf die Reproduktionen des Hrn. Zacharias beziehe.

Wenn man mit diesen citirten Urtheilen meine von Hrn. Zacharias als unzureichend angegriffenen Sätze vergleicht, so wird man diese als maassvollen Ausdruck des Sachverhaltes anerkennen müssen. Wenn Hr. Zacharias behauptet, es habe, was meine Gedanken und Schlussfolgerungen anbetrifft, bereits »alles« fertig vorgelegen, meine Resultate über das Verhalten anorganischer Colloïde zur Faser seien bereits »evident« gewesen, »Neues« hätte ich nicht vorgebracht, so muss man sich fragen, wie es Hr. Zacharias hat unterlassen dürfen, diese Versuche, deren Erfolg ihm so »evident« war, selbst auszuführen! Wie ich mich durch Correspondenz und mündliche Aussprache mit Fachgenossen habe überzeugen dürfen, erscheint trotz Hrn. Zacharias die Eigenschaft der Faser, anorganische Colloïde nach Art der Farbstoffe zu fixiren, neu, wie denn auch weder das Kaiserliche Patentamt, noch die Actiengesellschaft für Anilinfabrication die Neuheit der Erscheinungen in Zweifel gezogen hat²⁾.

Wenn ich dahin resumire, dass es demnach Hr. Zacharias im Besitze seiner gekennzeichneten Theorie unternommen hat, beweiskräftige Versuche eines Fachgenossen gewissermaassen für sich selbst zu reclamiren, meine Arbeit als »glänzende Bestätigung und Erweite-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1902, 129, 371.

²⁾ Die Patentanmeldung wurde, weil ihr Inhalt technisch nicht verwerthbar erschien, später zurückgezogen.

«seiner, wie von berufener Seite gezeigt ist, »unerspriesslichen Dogmen«, seiner »gedankenlosen Rechenoperationen«, seiner »den Arbeiten anderer Autoren entnommenen Schlagwörter« hinzustellen, so wird, wie ich denke, nunmehr jedermann in der Lage sein, sich sein Urtheil über das Verhalten dieses Autors selbst bilden zu können.

32. Otto Warburg: Spaltung des Leucin-äthylesters durch Pankreasferment.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. December 1904.)

Nach den Beobachtungen von Emil Fischer über die Spaltung der Glucoside durch Emulsin und Hefenenzyme, sowie über die Vergärbbarkeit der verschiedenen Hexosen ist die Wirkung der Enzyme in hohem Maasse abhängig von der Configuration des Moleküls, sodass von zwei Spiegelbildformen die eine entweder ausschliesslich oder vorzugsweise angegriffen wird ¹⁾. Selbstverständlich lässt sich diese asymmetrische Wirkung der Enzyme auch zur Darstellung von optisch-activen Substanzen aus Racemkörpern benutzen. Sieht man ab von der partiellen Vergärung der Zucker, die jetzt ja auch als enzymatischer Process betrachtet wird, so ist in neuerer Zeit von E. Fischer und P. Bergell ²⁾ bei einigen Dipeptiden asymmetrische Hydrolyse durch Pankreasferment beobachtet worden, wobei einerseits active Aminosäuren und andererseits actives Dipeptid als unangreifbarer Theil des Racemkörpers entstand. Ein weiteres Beispiel dieser Art

¹⁾ Vergl. E. Fischer, Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 36, 60.

²⁾ Diese Berichte 36, 2592 [1903] und 37, 3103 [1904]. Da die Spaltbarkeit durch die Pankreasenzyme geeignet erscheint, aus der grossen Zahl der synthetischen Polypeptide die biologisch wichtigeren Formen auszuwählen, so habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Abderhalden diese Versuche auf die Mehrzahl der künstlichen Peptide ausgedehnt. Da die Arbeit aber wegen der Schwierigkeit, die Spaltproducte zu isoliren, längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so will ich hier bemerken, dass wir an Stelle des käuflichen Trypsins (Pankreatins) jetzt den viel wirksameren frischen Pankreassaft von Hunden für dessen Ueberlassung wir Hrn. Prof. Pawlow in St. Petersburg zu grossem Dank verpflichtet sind, benutzen. Glycyltyrosin wird dadurch sehr leicht hydrolysirt. Dasselbe gilt von den Derivaten des Cystins, z. B. Dialanyl cystin. Ferner haben wir neue asymmetrische Spaltungen, z. B. beim Alanylleucylglycin, festgestellt.
Emil Fischer.