

Inv. Nr. Z 539

Sitzungsberichte

der

physikalisch-medicinischen Societät

zu

ERLANGEN.

8. Heft.

November 1875 bis August 1876.

Erlangen, 1876.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

I. Geschäftliche Mittheilungen.

Die Gesellschaft zählt zur Zeit (August 1876) 45 ordentliche Mitglieder, nämlich die Herren:

- Besold Ed., Buchhändler.
Böttiger August, Apotheker.
Dorsch Gustav Dr., Bezirks-Arzt.
Filehne Wilhelm Dr., Privatdocent.
Gansser Fr. Wilh., Fabrikdirector.
v. Gerichten Eduard Dr., Privatdocent.
Gerlach Joseph Dr., Professor.
Gerlach Leo Dr., Privatdocent.
Gläser, Barth., Privatier.
Gordan Paul Dr., Professor.
Gorup-Besanez Freih. v. Eugen Dr., Professor.
Hagen Friedr. Wilh. Dr., Hofrath.
Heineke Walter Dr., Professor.
Hetzel Wilhelm Dr., pract. Arzt.
Hilger Albert Dr., Professor.
Jüdell Gustav Dr., Privatdocent.
Karrer Ferdinand Dr., Assistenzarzt.
Königshöfer Oscar Dr. Assistenzarzt.
Krische Theod., Buchhändler.
Leube Wilh. Olivier Dr., Professor.
Lommel Eugen Dr., Professor.
Löwenich Carl v., Fabrikbesitzer.
Maurer August Dr., pract. Arzt.
Michel Julius Dr., Professor.
Möller Max Dr., Assistent.
Moser Christ. Dr., Assistenzarzt.
Müller Paul, Kaufmann.
Nöther Max Dr., Professor.

Paschwitz Carl v., Bezirksarzt a. D.
Penzoldt Franz Dr., Privatdocent.
Reess Max Dr., Professor.
Reif Peter, Brauereibesitzer.
Rosenhauer Wilhelm Dr., Professor.
Rosenthal Isidor Dr., Professor.
Schwarz Wilh., Fabrikbesitzer.
Selenka Emil Dr., Professor.
Staub Emil, Fabrikdirector.
Stiller Leopold, Apotheker.
Trott Fr. Wilh. Dr., Professor.
Trötsch Joh., Papierfabrikant.
Ullrich Heinrich Dr., Assistenzarzt.
Weinmann Carl, Privatier.
Wintrich Anton Dr., Professor.
Zenker F. Alb. Dr. Professor.
Zweifel Paul Dr., Professor.

Neu beigetreten sind seit der Veröffentlichung des letzten
Mitgliederverzeichnisses die Herren:

Besold, Gansser, Gläser, Jüdell, Königshöfer,
Krische, v. Löwenich, Moser, Müller, v. Paschwitz,
du Plessis, Reif, Schwarz, Staub, Trötsch, Weinmann,
Zweifel. —

Durch Wegzug verlor die Gesellschaft die Herren:
Dr. Heut, Assistent, Dr. Hoffmann, Apotheker, Dr. Ne-
binger, Assistenzarzt, Dr. du Plessis, Dr. Schröder, Pro-
fessor.

Durch Austritt den Herrn: Dr. Pfaff, Professor. —

Der bis zum Mai 1877 gewählte Vorstand besteht aus
aus den Herren:

Prof. Dr. Lommel, I. Director.
" " Rosenthal, II. Director.
" " Reess, I. Secretär.
" " Hilger, II. Secretär.
Apotheker Böttiger, Cassier.

Zusendungen für die Gesellschaft wolle man an
den I. Secretär richten, welcher, sofern nicht beson-
dere Empfangsanzeige verlangt wird, für eingegangene
Schriften nur in dem folgenden Verzeichnisse dankt.

**Verzeichniss der für die Gesellschaft vom 1. August 1875
bis 1. August 1876 eingegangenen Druckschriften.**

- Adelaide**, Herr R. Schomburgk, Director d. botan. Gartens:
Schomburgk, The flora of South Australia. 1875.
" Report on the progress of the botanical Gar-
den 1875.
" Botanical Reminiscences in Britisch Guiana.
1876.
- Augsburg**, Wochenschrift für Thierheilkunde und Viehzucht, 19. Jahrg.
(1875) 2te Hälfte, 20. Jahrg. (1876) 1te Hälfte.
- Bamberg**, Naturforschende Gesellschaft:
Zehnter Bericht, 1875.
- Basel**, Naturforschende Gesellschaft:
Verhandlungen VI. 2. 1875.
- Berlin**, Botanischer Verein der Provinz Brandenburg:
Verhandlungen XVII. Jahrgang.
" Deutsche chemische Gesellschaft:
Berichte 1875 Schluss, 1876 Heft 1—13.
" Gesellschaft naturforschender Freunde:
Sitzungsberichte 1875.
" Medicinische Gesellschaft:
Verhandlungen Bd. VI. 1875.
" Herr Professor Dr. Krönig:
Krönig, Das Dasein Gottes. 1874.
" Magazin für die gesammte Thierheilkunde, XXXX. 7. 8. u. Ge-
neralregister für 1835|74.
- Bonn**, Naturhistorischer Verein der preuss. Rheinlande und
Westphalens:
Verhandlungen Jahrg. 31. 32.
- Boston**, American Academy of arts and sciences:
Proceedings Vol. X.
- Bremen**, Naturwissenschaftlicher Verein:
Abhandlungen IV. Bd. 4. H. V. Bd. 1. H. sammt Beilage Nr. 5.
- Brünn**, Naturforschender Verein:
Verhandlungen, XIII. 1874.

- | | |
|------------------------|---|
| Bruxelles, | Académie royale des Sciences: Bulletins 2. sér. t. 38—40. Annaire 1874. 1875. Bibliographie. Mém. d. membres (in 4 ⁰) t. 41, 1. 2. part. " cour. et des sav. étr. (in 4 ⁰) t. 39, 1. p. " cour. (in 8 ⁰) t. 24. 25. 26. |
| " | Société entomologique de Belgique: Compte Rendu, Sér. II. Nr. 21—27. |
| Buenos-Aires, | Museo publico: Anales, Entrega XII. |
| Chemnitz, | Naturwissenschaftliche Gesellschaft: V. Bericht mit Kramer, Phanerogamen-Flora von Chemnitz. |
| Christiania, | Königl. Universität: Norges off. Statistik C. No. 4 1871 u. 1872. C. No. 5b. 1872. 1873. Universitäts-Programme: Sexe, On Giants' Caldrons. Schübler, Pflanzenwelt Norwegens, specieller Theil. Jacob Worm Müller, Transfusion und Plethora. |
| Danzig, | Naturforschende Gesellschaft: Schriften, N. F. III. 4. |
| Dorpat, | Naturforscher-Gesellschaft: Sitzungsb. III. 5. 6. IV. 1. |
| Dresden, | Archiv f. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands II. Serie. Bd. V. K. Leop. Carol. Akademie: Leopoldina Juni 1875—1876. |
| " | Gesellschaft für Natur- und Heilkunde: Jahresbericht 1874. |
| Emden, | Naturforschende Gesellschaft: Kleine Schriften XVII. Jahresb. 60. |
| Frankfurt a/M., | Aerztlicher Verein: Jahresb. XVIII. 1874. Statist. Mitth. 1874. Senckenbergische Gesellschaft: Abhandlungen X. 1—4., Bericht 1874 75. |
| Freiburg i/B., | Naturforschende Gesellschaft: Berichte VI. 4. 1876. |
| Fulda, | Verein für Naturkunde: 4. Bericht. |
| St. Gallen, | Naturwissenschaftliche Gesellschaft: Bericht 1873/74. |
| Graz, | Naturwissensch. Verein für Steiermark: Mitth. 1875. |

- Graz,** Verein der Aerzte in Steiermark:
Mittheilungen 1874. 1875.
- Haarlem,** Société Hollandaise des Sciences:
Naturkund. Verhandelingen, 3. Serie, Thl. II. Nr. 5.
Archives Néerlandaises T. X, 1—5., XI. 1.
- " Museum Teyler:
Archives I., 1. IV. 1.
- Hannover,** Naturhistorische Gesellschaft:
Jahresbericht 23. 24.
- Heidelberg,** Naturhistorisch-medicinischer Verejn:
Verhandlungen N. F. I. 2. 3.
- Helsingfors,** Sällskap pro fauna et flora fennica:
Notiser 1871/74.
- Innsbruck,** Naturwissenschaftlich-medicinischer Verein:
Berichte 1874. 1875. 1.
- Kopenhagen,** Königliche Gesellschaft der Wissenschaften:
Oversigt 1875, 1.
- Königsberg,** Physikalisch-ökonomische Gesellschaft:
Schriften 1873/74.
- Leipzig,** K. Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften:
Berichte, Math. Phys. Classe. 1873, 3 — 7. 1874, 1—5.
1875, 1.
- " Fürstlich Jablonowski'sche Gesellschaft:
Preisschrift XVIII.
- " Deutsche Vierteljahrsschrift für Zahnheilkunde:
15. Jahrg. 3. 4. — 16. Jahrg. 1. 2.
- Liège,** Société royale des Sciences:
Mémoires t. IV. 2.
- London,** Royal Society:
Proceedings 153—163.
- " Nature Nr. 301—352.
- Lüneburg,** Naturwissenschaftlicher Verein:
VI. Jahresheft für 1872 u. 73.
- Madrid,** Revista de Antropología:
T. I. Schluss u. Reg. T. II. 1.
- Marburg,** Gesellsch. z. Beförd. d. gesammt. Naturwissenschaften:
Sitzungsberichte 1874 u. 75.
- Milano,** Società italiana di scienze naturali:
Atti Vol. XVII. 4. XVIII. 1. 2.
- Moskau,** Société imp. des Naturalistes:
Bulletin 1875 1—4. 1876. 1.
- Neuchâtel,** Société des sciences naturelles:
Bulletin X. 2.
- New-Cambridge, (Massachussets.)** Museum of comparative Zoology:
Annual report 1875.

— VIII —

- Odessa,** Neurussische Naturforschergesellschaft:
Berichte Bd. III. 1. 2.
- Palermo,** Gazzetta chimicá Italiana:
Vol. V. — Vol. VI. 1—4.
- Paris,** Société Linnéenne:
Bulletin Nr. 1—6,
- Petersburg,** Kaiserl. botan. Garten:
Abhandlungen III. 2.
- " Naturforscher-Gesellschaft:
Abhandlungen Bd. VI.
- Prag,** K. böhmische Gesellschaft der Wissenschaften:
Sitzungsb. 1875. Abhandlungen Bd. VII. 1—5.
- Regensburg,** Zoologisch-mineralogischer Verein:
Abhandl. X. Heft. Corresp.-Bl. 1874.
- Riga,** Naturforscher-Verein:
Correspondenzblatt 21. Jahrgang.
- Stockholm,** K. Akademie der Wissenschaften:
Handlingar IX. 2. X. XII.
Bihang I. 1. 2. II. 1. 2.
Oefversigt Jahrg. 28—31.
- Stuttgart,** Verein für vaterländ. Naturkunde:
Württemb. Naturw. Jahreshefte. XXXI. u. XXXII. Jahrg.
- Triest,** Càvaliere Tommasini:
Tommasini, Sulla Vegetazione dell Isola di Veglia. 1875.
- Utrecht,** Provinciaal Genootscháp van Kunsten en Wetenschappen:
Verslag 30. Juni 1874.
Anteeken. 1874.
Het Kloster te Windesheim, I. Deel, 1875.
- Valencia,** Instituto medico:
Boletin XIV. Bd. Octb, 1875 — Jan. 1876.
- Washington,** Marine-Hospital Service:
Annual report of the supervising surgeon for 1874.
" Surgeon general's office:
A report on the hygiene of the United States army 1872.
- Wien,** K. Akademie der Wissenschaften:
Sitzb. Math. Naturw. Classe:
1874. II. Abth. 8—10. III. Abth. 8—10.
1875. II. Abth. 1—5. III. Abth. 1. 2.
- " Leseverein der deutschen Studenten:
4. Jahresbericht.
Oesterr. Vierteljahrsschrift für wissenschaftliche Veterinärkunde:
1875. 3. 4. 1876. 1. 2.

Würzburg,

Physikalisch-medicinische Gesellschaft:
Verhandlungen, N. F. IX. 1. 2.

Herr Prof. Dr. Wislicenus:

Strecker's Lehrbuch VI. Aufl. 3. u. 4. Abth.

Verein für Naturkunde:

Jahresbericht 1874.

Mietzsch, Die E. J. Richterstiftung. —

Zwickau,





II. Bericht über die Sitzungen der Societät.

Im Folgenden theilen wir den Hauptinhalt der in den Sitzungen des abgelaufenen Jahres gehaltenen Vorträge, theils nach den von den Vortragenden selbst eingereichten Aufzeichnungen, theils, in Ermangelung solcher, nach den kurzen Notizen des Protokollbuches mit.

Sitzung vom 8. November 1875.

Herr Prof. Lommel

trug vor:

Ueber die Interferenz des gebeugten Lichtes.
Zweite Mittheilung.

VI.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung „über die Interferenz des gebeugten Lichtes“¹⁾), welche in ihren ersten Abschnitten von den durch getrübte Spiegel erzeugten farbigen Ringen und Streifen (Newtons „Farben dicker Platten“ und Whewell's oder Quetelet's Streifen) handelt, habe ich eine bequeme Methode zur Beobachtung und Messung dieser bemerkenswerthen Erscheinungen angegeben. Auf dem Tischchen inmitten des Theilkreises eines Spectrometers wird dem Beobachtungsfernrohr gegenüber ein kleiner ebener Spiegel senkrecht zur Axe des Fernrohrs aufgestellt; während diese Axe mit derjenigen des Collimators einen rechten oder stumpfen Winkel einschliesst, wird das aus letzterem austretende parallele Strahlenbündel von einer in der Mitte des Tischchens aufgepflanzten durchsichtigen planparallelen Glasplatte senkrecht auf den kleinen Spiegel reflektirt, um von diesem zurückgeworfen durch die Glasplatte in das Fernrohr zu gelangen. Durch eine Linse von kurzer Brennweite wird das vom Heliostaten kommende Licht in der Mitte des weit geöffneten Collimatorspaltes concentrirt. Ist die nach vorn gewendete Glasfläche des silberbelegten Spiegels auf irgend eine Weise getrübt oder bestäubt, oder befindet sich vor einem Metallspiegel eine getrübte durchsichtige Glasplatte, so sieht man, in das Fernrohr blickend, den leuchtenden Punkt von prächtig gefärbten Ringen umgeben; und indem man das Tischchen des Spectrometers sammt allen Stücken,

1) Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät zu Erlangen; Sitzung vom 12. Juli 1875. Auch besonders erschienen, Erlangen, bei Besold. 1875.

welche es trägt, ein wenig um die Axe des Instrumentes dreht, so dass die Lichtstrahlen allmälig immer schiefer auf den kleinen Spiegel treffen, so sieht man den Mittelpunkt des Ring-systems sich immer weiter von dem am Fadenkreuz bleibenden Lichtpunkte entfernen, und dieser erscheint jetzt inmitten eines Bündels „Whewell'scher Streifen“.

Indem diese Anordnung die sonst gewöhnlich objectiv angestellten Versuche subjectiv zu wiederholen und auf's mannigfaltigste abzuändern erlaubt, gestattet sie zugleich eine leichte und genaue Messung der Durchmesser der Ringe und der Breite der Streifen. Die angestellten Messungen (s. die oben erwähnte Abhandlung) befanden sich stets in vollkommener Uebereinstimmung mit der zuerst von Herschel¹⁾ gegebenen Formel. Diese Formel ergibt sich in gleicher Weise, gleichviel, ob man annimmt die Erscheinung werde durch diffuses oder durch gebogtes Licht erzeugt, unter der Voraussetzung jedoch, dass die getrübte Fläche mit der spiegelnden parallel sei, oder dass sämmtliche Theilchen der Trübung von der spiegelnden Fläche den gleichen Abstand besitzen. Alsdann sagt uns die Formel und die Messung bestätigt es, dass die Durchmesser der Ringe der Quadratwurzel aus diesem Abstande umgekehrt proportional sind. Um jener Voraussetzung Rechnung zu tragen, wurde bei den oben erwähnten Messungen auf den Parallelismus der getrübten und der spiegelnden Fläche sorgfältig Bedacht genommen, sei es, dass der auf der Hinterseite belegte Spiegel planparallel ausgewählt, oder dass vor einem Spiegel mit metallischer Oberfläche eine getrübte Glasplatte parallel mit der Spiegelfläche aufgestellt wurde.

Man kann sich aber leicht überzeugen, dass dieser Parallelismus durchaus nicht nothwendig ist, sondern dass das Ring-system auch dann noch auftritt, wenn die getrübte Fläche mit der spiegelnden einen beliebigen Winkel bildet.

Stellt man nämlich vor einen kleinen Silberspiegel mit nach vorn gekehrter Metallfläche eine planparallele Glasplatte, deren dem Spiegel zugewendete Seite mit einem feinen Staube bedeckt ist, und steht anfänglich die bestäubte Fläche derjenigen des Spiegels parallel, so wird man ein System von Ringen sehen, deren Durchmesser nach dem oben erwähnten Gesetze durch den Abstand der beiden Flächen bedingt sind.

1) Sir John Herschel, On the Theory of Light, London 1828.

Die bestäubte Platte wird von einem Strahlencylinder getroffen, dessen Durchmesser gleich demjenigen der Collimatorlinse ist; der auf der Staubfläche beleuchtete Kreis von demselben Durchmesser umfasst sämmtliche „wirksame“ Staubtheilchen.

Dreht man jetzt die Platte um eine verticale durch die Mitte des beleuchteten Theils der bestäubten Fläche gehende Axe, so bleibt das Ringsystem fortwährend sichtbar, und zwar Anfangs ohne merkliche Veränderung; erst wenn der Winkel zwischen der bestäubten Platte und dem Spiegel schon ziemlich beträchtlich geworden ist, bemerkt man eine Abnahme der Lichtstärke und ein Undeutlichwerden der Ringe höherer Ordnung. Wie gross aber auch dieser Winkel werden mag, so behalten die Ringe die nämlichen Durchmesser, welche sie bei der parallelen Anfangsstellung besassen.

Bei der Drehung der bestäubten Fläche um die genannte Axe gewinnen nun die einzelnen Staubtheilchen sehr verschiedene Entfernung von der Spiegelfläche, ihre mittlere Entfernung aber bleibt unverändert, nämlich gleich der Entfernung der Drehungsaxe vom Spiegel, oder gleich der Entfernung zwischen Staubfläche und Spiegel, als jene noch mit diesem parallel war.

Wir ziehen hieraus den Schluss, dass die Durchmesser der Ringe unabhängig sind von dem zwischen der getrübten und der spiegelnden Fläche enthaltenen Winkel, und nur bedingt werden durch die mittlere Entfernung der wirksamen Staubtheilchen von der Spiegelfläche.

Von der Unveränderlichkeit der Ringdurchmesser kann man sich, wenn der blosse Augenschein nicht genügen sollte, etwa auf folgende Art besonders überzeugen. Bei einem Versuche war die bestäubte Fläche, als sie noch mit dem Spiegel parallel stand, 20 Mm. von diesem entfernt. Die Oeffnung des Heliostaten war mit einem rothen Glase bedeckt. Der Lichtpunkt, als Mittelpunkt des Ringssystems, befindet sich zuerst am Fadenkreuz. Nun wird das Fernrohr etwas zur Seite gedreht, so dass der Kreuzpunkt der Fäden jetzt am Umfange irgend eines dunkeln Ringes, z. B. des fünften, steht. Dreht man nun die bestäubte Glasplatte, indem man Sorge trägt, dass die durch die Mitte der beleuchteten Staubfläche gehende Ver-

ticale den Abstand 20 Mm. vom Spiegel beibehält, so bleibt der fünfte Ring fortwährend am Fadenkreuz.

Man könnte etwa vermuthen, dass die in der Nähe der Drehungsaxe gelegenen Staubtheilchen, weil sie bei der kreisförmigen oder elliptischen Gestalt der beleuchteten Fläche in grösserer Anzahl vorhanden sind als die dem Spiegel näheren und die von ihm entfernteren Theilchen, über letztere gewissermassen ein Uebergewicht erlangen, dass also die geschene Erscheinung in der That nur von solchen Theilchen herrühre, welche jene mittlere Entfernung wirklich oder doch nahezu besitzen. Bedeckt man aber, während die bestäubte Platte z. B. einen Winkel von 45° mit dem Spiegel bildet, die Collimatorlinse mit einem Schirm aus schwarzem Carton, in welchen ein horizontaler Spalt geschnitten ist, dessen Länge ungefähr dem Durchmesser der Collimatorlinse gleichkommt, und dessen Breite (oder Höhe) 3 bis 4 Mm. beträgt, so hat jetzt der beleuchtete Theil der Staubplatte die Gestalt eines in horizontaler Richtung langgezogenen Rechtecks. Die mittleren Theilchen sind jetzt nicht mehr in grösserer Zahl vorhanden als die mehr oder weniger weit vom Spiegel entfernten, und doch bleibt die Erscheinung, abgesehen von der geringeren Lichtstärke, die nämliche wie vorhin.

Dass die näheren und die weiter entfernten Staubtheilchen nicht minder wirksam sind als die mittleren, lässt sich leicht nachweisen. Wird nämlich der eben erwähnte horizontale Spalt derart theilweise bedeckt, dass einmal nur die dem Spiegel nächsten, dann nur die von ihm entferntesten Theilchen Licht empfangen, so zeigt sich in jenem Falle ein weiteres, in diesem Falle ein engeres Ringsystem, als wenn der ganze Spalt oder nur sein mittlerer Theil offen gelassen wird. War z. B., wie oben angegeben, bei unbedecktem Spalt das Fadenkreuz auf den fünften Ring eingestellt, während die Staubplatte einen Winkel von etwa 45° mit dem Spiegel bildete, so erschien daselbe, als nur die näheren Theilchen beleuchtet waren, zwischen dem zweiten und dritten Ring, dagegen zwischen dem sechsten und siebenten Ring, als nur die entfernteren Theilchen Licht empfingen.

Bedeckt man den mittleren Theil des horizontalen Spaltes, so dass an beiden Enden gleiche Stücke offen bleiben, so zeigen sich Ringe mit den nämlichen Durchmessern, als wenn der ganze Spalt oder nur sein mittlerer Theil offen gelassen wird.

Während also die Durchmesser der Ringsysteme, welche von den näheren Theilchen allein oder von den entfernteren Theilchen allein hervorgebracht werden, von einander sehr verschieden sind, geben diese beiden Gruppen durch ihr Zusammenwirken ein Ringsystem von den nämlichen Dimensionen, wie dasjenige, welches von den mittleren Theilchen allein erzeugt würde.

Führt man, während die bestäubte Platte mit dem Spiegel einen Winkel von etwa 45° einschliesst, ein in einem Carton angebrachtes Loch von 3 bis 4 Mm. Durchmesser vor der Collimatorlinse längs ihrem horizontalen Durchmesser vorüber, so sieht man die Ringe sich allmälig erweitern oder verengern, je nachdem die Beleuchtung von den entfernteren zu den nähern Staubtheilchen, oder umgekehrt, übergeht. Dieser Versuch liefert also Ringe, deren Dimensionen sich durch blosse Verschiebung des Cartons stetig ändern.

Da nach den bisher angeführten Versuchen die bestäubte Fläche einen beliebigen Winkel mit dem Spiegel bilden darf, so ist, wenn es sich blos um Hervorbringung des Ringphänomens handelt, eine besondere Glasplatte als Trägerin der Bestäubung nicht einmal nöthig; um Ringe zu erzeugen, genügt es, die dem Spiegel zugewendete Fläche der Glasplatte, welche in der Mitte des Spectrometertischchens aufgestellt ist, und in den bisherigen Versuchen blos das Licht des Collimators gegen den Spiegel zu reflectiren bestimmt war, mit einem Staubüberzug zu versehen. —

Die angeführten Thatsachen scheinen mir mit entscheidendem Gewichte dafür zu sprechen, dass das Ringsystem nicht durch diffuses, sondern durch gebeugtes Licht hervorgebracht werde.

Nach der Diffusionstheorie müsste nämlich jedes Staubtheilchen seinem Abstande vom Spiegel gemäss ein elementares Ringsystem erzeugen; diese unzähligen Ringsysteme von den verschiedensten Durchmessern würden sich, da die von verschiedenen Theilchen diffundirten Strahlen als unter sich incohärent anzusehen sind, in der Bildebene mischen und daselbst eine mehr oder weniger gleichmässige Erleuchtung hervorbringen. Die Diffusionstheorie vermag also von dem Ringsystem, welches bei schiefer Stellung der bestäubten Platte wahrgenommen wird, keine Rechenschaft zu geben.

Nach der Beugungstheorie dagegen stellt die bestäubte

Fläche einen beugenden Schirm vor, und die Strahlen, welche an den verschiedenen Staubtheilchen gebeugt wurden, sind als von demselben leuchtenden Punkte kommend unter sich cohärent. Man kann sich daher sämmtliche Strahlen, welche nach der Spiegelung auf dem Rückwege durch die Staubschicht nach irgend einer Richtung gebeugt werden, zu einem resultirenden Strahle vereinigt denken. Wenn das beleuchtete Stück der bestäubten Fläche einen Mittelpunkt oder doch mindestens ein Paar conjugirter Durchmesser besitzt (wenn z. B. sein Umriss eine kreisförmige, elliptische, rechteckige etc. Gestalt hat) und die Bestäubung eine gleichmässige ist, so lässt sich analog einem bekannten Satze aus der Theorie der Beugung durch kleine Oeffnungen der Nachweis führen, dass der resultirende Strahl die nämliche Phase hat, wie der durch den Mittelpunkt der beleuchteten Fläche gebeugte Elementarstrahl.

Diejenigen Strahlen, welche auf dem Hinwege vor der Spiegelung gebeugt werden, können angesehen werden, als ob sie an einem zweiten Schirme, der das Spiegelbild des ersten ist, Beugung erlitten. Sie lassen sich ebenso zu einem resultirenden Strahle vereinigen, dessen Phase in ähnlicher Weise durch den Mittelpunkt des zweiten beugenden Schirmes bestimmt wird, d. i. durch das Spiegelbild desjenigen Punktes, der für die Phase der ersten Resultante massgebend war.

Die beiden resultirenden Strahlen, deren Phasen demnach durch die Lage eines einzigen Punktes bedingt sind, interferieren nun mit einander ganz in derselben Weise, wie zwei Elementarstrahlen, welche an diesem Punkte vor und nach der Reflexion gebeugt wurden. Ihre Interferenz gibt daher zu einem System von Ringen Anlass, deren Durchmesser nach dem angeführten Gesetze von der Entfernung des Mittelpunktes des beleuchteten Theils der Staubfläche vom Spiegel, oder, was dasselbe ist, von der mittleren Entfernung der wirksamen Staubtheilchen abhängen.

Auch wenn die oben über die Gestalt des beleuchteten Theils der gleichmässig bestäubten Fläche gemachte Voraussetzung nicht ganz streng, sondern nur nahezu erfüllt ist, wird dieser Satz noch mit grosser Annäherung gelten. Dagegen macht sich eine sehr ungleichmässige Vertheilung der Bestäubung innerhalb des beleuchteten Raumes bei schiefer Stellung der Platte durch Verzerrungen der Ringe bemerkbar.

Da die Beugung vor und nach der Spiegelung an dem

nämlichen Schirme vor sich geht, so sind bei paralleler Stellung von Staubfläche und Spiegel die Amplituden der beiden Resultanten einander gleich oder doch nahezu gleich. Bei zunehmender Neigung der Platte bleiben diese Amplituden zwar für kleine Beugungswinkel noch immer nahezu gleich, bei grösseren Beugungswinkeln aber werden sie immer mehr einander ungleich. Dadurch erklärt es sich, dass bei wachsendem Neigungswinkel die Ringe höherer Ordnung undeutlich werden und allmälig von aussen herein verschwinden. —

Das Ringsystem zeigt sich nicht bloss, wenn, wie bei den bisher besprochenen Versuchen, zwischen der getrübten und der spiegelnden Fläche sich Luft befindet, sondern auch wenn der Zwischenraum der zu einander geneigten Flächen mit einer flüssigen oder festen lichtbrechenden Substanz ausgefüllt ist. Alsdann combinirt sich die Wirkung der Dispersion mit derjenigen der Interferenz, und ändert Gestalt und Farbe der Ringe. Dieser Fall wurde z. B. realisirt durch ein Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von $22\frac{1}{2}^\circ$, dessen Hinterfläche die Rolle des Spiegels übernahm, während die Vorderfläche bestäubt war. Stellt man das Prisma so, dass die an der Vorderfläche gebrochenen Strahlen irgend einer Farbe senkrecht auf die Hinterfläche treffen (sie durchlaufen alsdann bei ihrem Hin- und Rückweg das Prisma in derselben Weise, wie ein Prisma von doppelt so grossem brechenden Winkel im Falle der kleinsten Ablenkung durchlaufen wird), so sieht man ein horizontales lineares Spectrum, umgeben von einem ovalen unsymmetrischen Ringsystem, dessen Mitte in jener Farbe liegt, welche senkrecht auf die spiegelnde Hinterfläche trifft. Das Ringsystem entsteht augenscheinlich durch Vermischung der den einzelnen Farben angehörigen Ringsysteme. Dreht man jetzt das Tischchen des Spectrometers derart, dass die Farben des Spectrums vom Roth bis zum Violett nach der Reihe senkrecht zur Hinterfläche zu stehen kommen, so sieht man den Mittelpunkt des Ringsystems dem Spectrum entlang wandern, während Gestalt und Farbe der Ringe sich ändern. --

Damit das Ringsystem zu Stande komme, ist es nicht einmal nöthig, dass die bestäubte Fläche eben sei. Ein bestäubtes Uhrglas vor den Spiegel gebracht erzeugt die Ringe ebenfalls. Hierher gehört auch der Versuch von Sir William

Herschel¹⁾), welcher Farbenringe auftreten sah, als er vor einem metallenen Hohlspiegel Puder in die Luft streute. Bei unserer Versuchsanordnung genügt es, über dem Zwischenraum zwischen dem Silberspiegel und der inmitten des Spectrometertischchens aufgestellten reflectirenden Glasplatte eine mit Puder, Lycopodiumsporen oder irgend einem andern feinen Staub gesättigte Baumwollflocke auszuschütteln, um jedesmal, wenn eine Staubwolke vor dem Spiegel niederfällt, das Ringsystem aufblitzen zu sehen. Auch hier dürften die Durchmesser der Ringe durch die mittlere Entfernung der Theilchen der Staubwolke vom Spiegel bedingt sein.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass alle erwähnten Versuche auch objectiv angestellt werden können vermöge der früher (s. Abschnitt II der citirten Abhandlung) angegebenen Methode. Bei dem Versuche mit dem Prisma empfiehlt es sich, zur Vermehrung der Lichtstärke auf dessen Hinterfläche einen kleinen Silberspiegel zu kleben.

Die angeführten Thatsachen können, wie oben bereits gezeigt wurde, zu den Gründen, welche früher (l. c.) zu Gunsten der Beugungstheorie geltend gemacht wurden, als neues Beweismittel hinzugefügt werden. Unter jenen Gründen befindet sich auch der Stokes'sche Versuch mit polarisirtem Licht; Stokes zeigte nämlich, dass, wenn polarisirtes Licht einfällt, das Licht des Ringsystems ebenfalls polarisirt ist, während es, wenn die Ringe durch diffuses Licht entstünden, depolarisirt sein müsste. In einer Arbeit, welche mir erst nach vollendetem Drucke meiner Abhandlung bekannt geworden ist, tritt Herr Exner²⁾ ebenfalls für die Beugungstheorie ein, stellt jedoch die Beweiskraft des Stokes'schen Versuchs in Abrede, weil nach seiner Ansicht das am Umfange der Staubtheilchen unter nahezu streifender Incidenz reflectirte Licht, welches keine Depolarisation erfährt, allein in Betracht kommen soll. Wenn man aber überhaupt diffuses Licht als Ursache der Erscheinung annehmen will, so ist kein Grund zu der Annahme vorhanden — und Herr Exner gibt einen solchen auch nicht an, dass ausschliesslich das durch Reflexion und nicht auch das beim Durchgang durch die Theilchen der Trübung diffundirte

1) Phil. Trans. 1807 p. 231.

2) Exner, über die Quetelet'schen Interferenzstreifen. Wiener Sitzungsberichte, März 1875.

Licht wirksam sei. Bei den meisten Versuchen sind nämlich die Theilchen der Trübung durchsichtig oder doch durchscheinend, und die von ihnen durchgelassene Lichtmenge dürfte die am Rande streifend reflectirte in den meisten Fällen übertreffen. Ja es gibt sogar Fälle, in welchen nur das beim Durchgang diffundierte Licht in Betracht kommt, wie z. B. wenn die Trübung durch Behauchung hervorgebracht wurde. In diesem Falle kann offenbar eine Reflexion unter nahezu streifender Incidenz gar nicht stattfinden, weil die feinen an der Glasfläche adhärirenden Wassertropfchen mit derselben einen Randwinkel von etwa 25° bilden. In diesem und in ähnlichen Fällen behält daher das Stokes'sche Experiment seine volle Beweiskraft; in den übrigen Fällen beweist es wenigstens, dass das beim Durchgang durch die Theilchen diffundierte Licht zu dem Ringphänomen nichts beiträgt.

VII.

Bei allen bisher bekannten Versuchen über die durch getrübte Flächen hervorgebrachten Farbenringe befand sich die getrübte Fläche vor einer reinen Spiegelfläche. Nun soll gezeigt werden, dass Ringe derselben Art auch entstehen, wenn eine reine Glasplatte vor einen getrübten oder bestäubten Metallspiegel gebracht wird. Das durch's Fernrohr blickende Auge empfängt alsdann folgende drei Lichtantheile: 1. Licht, welches, bevor es zu dem Metallspiegel gelangt, an der Glasplatte reflectirt wird; 2. Licht, welches nach einmaliger Reflexion am Metallspiegel durch die Glasplatte zurückkehrt; 3. Licht, welches nachdem es vom Metallspiegel zurückgeworfen wurde, an der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirt wird und sodann nach wiederholter Reflexion an letzterem durch die Glasplatte zurückkehrt. Steht die Glasplatte zum Spiegel parallel und treffen die einfallenden Strahlen senkrecht auf den Spiegel, so erscheint am Fadenkreuz ein einziger Lichtpunkt, in welchem diese drei Lichtmengen zusammengefasst sind. Dreht man nun die Glasplatte ein wenig um eine verticale Axe, so spaltet sich dieser Lichtpunkt entsprechend jenen drei Lichtantheilen in drei Lichtpunkte von ungleicher Intensität, von denen der eine am Fadenkreuz bleibt, während die beiden andern in gleichem Abstand diesseits und jenseits vom Fadenkreuz erscheinen. Der am Fadenkreuz bleibende hellste Lichtpunkt entspricht dem zweiten Lichtantheil, von den beiden anderen gehört der hellere der

ersten, der weniger helle der dritten Lichtpartie an. Dieser letztere Lichtpunkt erscheint von einem Ringsystem begleitet, welches dieselben Dimensionen hat wie dasjenige, welches sich zeigen würde, wenn die Glasplatte bestäubt und der Spiegel blank wäre.

Wenn die Glasplatte mit dem Spiegel parallel steht, ist dieses Ringsystem kaum wahrnehmbar; da nämlich alsdann der Lichtpunkt zu dem es gehört zusammenfällt mit demjenigen, welcher durch das am Spiegel einmal reflectirte Licht erzeugt wird, so verschwinden die Ringe in dem Glanze der Aureole gebeugten Lichts, welche diesen Punkt umgibt. Erst wenn man die Glasplatte in der angegebenen Weise ein wenig dreht, tritt das Ringsystem deutlich hervor. Der zugehörige Lichtpunkt erscheint jedoch jetzt nicht in der Mitte der Ringe, weil die von der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirten Strahlen schief auf letzteren treffen. Durch eine kleine Drehung des Spectrometertischchens kann man es aber leicht dahin bringen, dass diese Strahlen senkrecht zum Spiegel zu stehen kommen und in Folge dessen der Lichtpunkt das Centrum des Ringsystems einnimmt.

Dieses Ringsystem entsteht durch Interferenz zweier zum dritten Lichtanteil gehörigen Strahlenbündel, von denen das eine vor, das andere nach seiner Reflexion an der Glasplatte durch die Staubschicht des Spiegels gebeugt wurde. Eine leichte hierauf gegründete Rechnung zeigt, dass der Gangunterschied der beiden Strahlenbündel der nämliche ist, wie für das Ringsystem, welches eine bestäubte Fläche hervorbringt, welche sich in demselben Abstande vor einem blanken Spiegel befindet. (Vergl. Abschnitt II).

Damit haben wir jedoch nur die Wirkung der dem Spiegel zugewendeten Fläche der Glasplatte berücksichtigt; ihre zweite Fläche gibt aber in derselben Weise zu einem etwas lichtschwächeren Paare von Strahlenbündeln Anlass, welches gegen das erstere um eine der doppelten Dicke der Glasplatte entsprechende Weglänge verzögert ist, und für sich allein ein engeres Ringsystem erzeugen würde. Bei dem sehr grossen Gangunterschied, welcher zwischen den beiden Strahlenpaaren besteht, wird das Resultat ihrer Interferenz von einer einfachen Vermischung der beiden Ringsysteme praktisch nicht abweichen. Wenn, wie es in den Versuchen der Fall war, die Dicke der Glasplatte klein ist im Verhältniss zu ihrer Entfernung vom

Spiegel (die circa 2 Mm. dicke Platte war 15 bis 20 Mm. vom Spiegel entfernt), so sind die Durchmesser der Ringe niedriger Ordnung in beiden Ringsystemen nur wenig von einander verschieden; erst bei den Ringen höherer Ordnung tritt eine merkliche Verschiedenheit der Ringdurchmesser ein. Die Folge davon ist, dass nur die vier bis fünf ersten Ringe deutlich sichtbar sind, jedoch mit geringerer Schärfe als die Ringe, welche eine bestäubte Fläche vor einem blanken Spiegel hervorbringt.

Um die störende Wirkung der zweiten Fläche möglichst zu beseitigen, wurde dieselbe mit einer dünnen Russschicht überzogen, welche ihr Reflexionsvermögen bedeutend schwächtet, ohne jedoch die Durchsichtigkeit völlig aufzuheben. Die Ringe traten jetzt, wenn auch schon wegen der verminderten Lichtstärke nicht zahlreicher, schärfer gezeichnet hervor. Wurde die berusste Fläche dem Spiegel zugewendet, so verschwand das Ringsystem völlig.

Aus diesen Versuchen geht namentlich auch hervor, dass nicht nur im gegenwärtigen Fall, sondern überhaupt bei dieser Klasse von Erscheinungen die zwischen den beiden Flächen mehrfach reflectirten Strahlen ebenfalls berücksichtigt werden müssen, und dass daher die früher gegebene einfache Theorie, indem sie sich nur auf die einmal reflectirten Strahlen beschränkt, unvollständig ist. Eine Rechnung ähnlich derjenigen, welche aus der Theorie der Farben dünner Plättchen bekannt ist, zeigt, dass die Lage der dunklen Ringe durch die Mitwirkung der mehrfach reflectirten Strahlen keine Änderung erfährt. Die ausführlichere Erörterung dieses Umstandes sowie anderer theoretischer Fragen möge jedoch einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Darauf sprach

Herr Dr. W. Filehne

Ueber die Wirkungsweise des Moschus.

Um die etwaige wirksame Substanz möglichst zu isoliren zog ich den Moschus zuerst mit Aether aus. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt. Der jetzt zurückbleibende Moschus wurde mit Wasser, dem eine geringe Menge Weinsäure zugesetzt war, extrahirt, und der nun noch vorhandene Rest mit sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen. Die Extractionen

geschahen alle während mehrerer Tage und unter wiederholtem Erwärmen bis nahe zum Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit. Die abfiltrirten Auszüge habe ich bei mässiger Wärme eingeengt, das ätherische und alkoholische Extract vollständig vom Aether, resp. Alkohol befreit. Die wässerigen sauren, resp. alkalischen Auszüge wurden mit doppeltkohlensaurem Natron, resp. Weinsäure neutralisiert. Am meisten hatte das ätherische Extract den spezifischen Moschusgeruch, danach das alkoholische. Diese beiden Extracte wurden mit Wasser aufgenommen, welches vom Aetherextract fast gar nichts, vom Alkoholextract nur wenig löste. Das Aetherextract, sowie sein wässriger Auszug zeigten sich bei Fröschen und Säugethieren durchaus wirkungslos. Es wurde bei Fröschen das Resultat aus einem halben Gramm Moschus in einen Lymphsack gebracht, ohne dass seitens des Gesammtverhaltens, der Motilität, Sensibilität, des Herzens etc. irgend eine Veränderung sich zeigte. Auch der alkalische Auszug liess keine Wirkung erkennen. Wirksam zeigte sich der wässrige Auszug aus dem Alkoholextracte und der saure Moschusauszug, und zwar übten beide die gleiche Wirkung.

An einem Frosche, dem das Resultat aus 0,05—0,1 Moschus in einen Lymphsack gespritzt wird, sieht man nach Ablauf von 20 Minuten ein eigenthümliches Flattern der Flanken; es contrahiren sich dabei einzelne Abschnitte der Bauchmuskeln. Bald treten ungleichmässige, zuckende Bewegungen der Augäpfel auf; die Finger und Zehen fangen an klavierspielartige Bewegungen auszuführen; dann werden auch die übrigen Körpertheile von der Bewegung ergriffen und das ganze Thier zuckt und ruckt fortwährend. Es handelt sich dabei nicht um fibrilläre Zuckungen, wie sie beispielsweise bei der Nicotinvergiftung beobachtet werden, sondern es entstehen gleichzeitige Zuckungen ganzer Muskelabschnitte, zuweilen ganzer Muskeln, die in Zwischenräumen von etwa $1/2$ Secunde auf einander folgen. Merkwürdigerweise behält das Thier in diesem Zustande vollständig seine Willensherrschaft über seine Musculatur: es entflieht in geordneten Sätzen etc. Die Durchschneidung der motorischen Nerven (z. B. des Ischiadicus) lässt die Zuckungen der zugehörigen Muskeln nicht verschwinden. Diese Zuckungen sind also nicht von einer centralen Innervation abhängig. Die Zuckungen kommen jedoch an einer Extremität nicht zu Stande, wenn man vor der Einbringung des Giftes die zu jener Extremität ziehende Arterie unterbindet. An einem Frosche, welcher

jene Zuckungen bercits zeigt, kann man dieselben durch nachträgliche Vergiftung mit Curare verschwinden lassen. Hat man vor der Curaresirung eine zuckende Extremität von der Blutcirculation ausgeschlossen, so zuckt diese fort, wenn das ganze übrige Thier in Folge der Curarewirkung gelähmt daliegt.

Nach diesen Befunden kann es sich nur um eine erregende Einwirkung des Giftes entweder auf die peripherischen Abschnitte der Nervenstämme oder auf die intramuskulären Nervenfasern oder auf die eigentlichen Endigungen letzterer in der Muskelfaser handeln. Die zuletzt genannte Möglichkeit kann wohl deshalb ausgeschlossen werden, weil stets ganze Muskelabschnitte zu gleicher Zeit zucken, während sich die Erregungszustände der Nervenfaser-Endigungen in fibrillären Contractio-nen äussern müssten. Die Erregung muss vielmehr dort angegrifen, wo noch eine grosse Zahl von Nervenfasern zusammenliegt, d. i. in der Peripherie der motorischen Stämme, resp. in den intramuskulären (aber noch extrafibrillären) Nerven.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die beschriebenen Zuckungen für einige Zeit (bis zu einer halben Minute) verschwinden, wenn man die Nervenstämme mit einer *stumpfen* Scheere durchtrennt. Dieser Umstand zusammen mit der That-
sache, dass das vergiftete Thier seine volle Willensherrschaft über seine Musculatur behält, scheint dafür zu sprechen, dass jede stärkere Erregung der Nervenfaser die durch das Gift herbeigeführten Entladungen gleichsam zu übertönen und so das Auftreten der Muskelzuckungen zu hindern vermag.

Während der besprochenen Vergiftung lässt sich beim Frosche keine deutliche Veränderung der Herzaction beobachten. Dagegen zeigt die benutzte Substanz bei Warmblütern eine deutliche Einwirkung auf das Herz, über die ich später weitere Mittheilungen bringen zu können hoffe. Jedenfalls ist aber schon jetzt durch meine Untersuchung der bisher noch vollständig fehlende Beweis gebracht, dass Moschus überhaupt Nervensubstanz erregt.

Schliesslich legte Herr Prof. Reess vor:

Einige Bemerkungen über „fleischessende“ Pflanzen.

Von M. Reess und H. Will.

Hooker's Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Belfast (abgedruckt in „Nature“ 3. Septb. 1874) veranlasste uns,

einen wesentlichen Theil der dort veröffentlichten Beobachtungen nachzuprüfen. Doch vergingen Winter und Frühjahr, ehe wir in den Besitz durchaus versuchstüchtiger Pflanzen, zunächst nur von *Dionaea muscipula*, gelangten. An die besondere Untersuchung dieser Pflanze dachten wir die allgemeine Frage anzuschliessen, ob etwa die Abscheidung verdauender Säfte, mit oder ohne darauf folgende Ernährung der Pflanze, eine an Drüsenhaaren häufiger vorkommende Erscheinung sei.

I.

Die Versuche mit *Dionaea muscipula* wurden im Frühsommer 1875 ausgeführt. Hühnerweißwürfel, Insecten, zu meist aber Fibrinflocken (theils frisch, theils mit einer Salzsäure von 2 pro mille behandelt, dann wieder ausgewaschen) wurden auf die Drüsenfläche von *Dionaeablättern* gebracht; zur Gegenprobe kamen entsprechende Stückchen auf den drüsenlosen Blattstiel. Die Pflanzen standen selbstverständlich feucht unter Glocken. Die Qualität des Fibrins wurde meist gleichzeitig durch Pepsin geprüft. —

Das Gesamtresultat ausgedehnter Versuchsreihen hob keineswegs jeden Zweifel. Häufig traten sowohl auf der Drüsenfläche, als auf dem Blattstiel anscheinend gleichartige Zersetzungsvorgänge ein. Wiederholte sich bei 8—10 tägigem Verweilen einer Fibrinflocke von der Grösse eines Reiskorns der belegte Theil des Blattes in Fäulnis über. Nur in einzelnen Fällen konnte man eine augenscheinliche Steigerung einer sauren Abscheidung wahrnehmen, welche zuweilen sogar an der Blattspitze abtropfte. Auch war bei einer grösseren Anzahl der Versuche nicht zu erkennen, dass die Auflösung der Fibrinflocken auf der Drüsenfläche eher erfolgte, als auf dem Control-Blattstiel, und dass dieselbe überhaupt um so rascher vor sich ging, je drüsenreicher das Versuchsblatt war. Ueber eine etwa stattfindende Absorption seitens der Pflanze liess sich mit blossem Auge nichts entscheiden; die mikroskopische Untersuchung wurde damals noch versäumt.

So erwies sich *Dionaea* für die rasche Aufklärung der Hauptfrage wenig günstig. Wenn auch ein Theil unserer Versuche mit dieser Pflanze nur desshalb unentschieden blieb, weil wir dabei zu grosse Fibrinstückchen verwandten, so wird doch

ganz allgemein bei *Dionaea* die Beobachtung dadurch beeinträchtigt, dass die massgebenden Vorgänge im geschlossenen Blatt sich vollziehen. (Die gleiche Klage bei Darwin, *Insectivorous plants* p. 301, 304).

Wir griffen darum gegen Ende Juni's zu *Drosera rotundifolia*.

Da gab schon die erste Versuchsreihe rasche Auskunft. Der Unterschied in der chemischen Reaction geizter und nicht gereizter Drüsen fiel auf. Die auf wohl entwickelte Blätter gebrachten, mit der verdünnten Salzsäure erst etwas gequollenen, dann gründlich wieder ausgewaschenen Fibrinflocken waren in 24 Stunden vollständig aufgelöst.

Um nun die chemische Wirkung des vermuteten Ferments möglichst rein zu gewinnen, wurde alsbald aus einer grösseren Menge reich abscheidender, zum Theil mit kleinen Insecten bedeckter Blätter nach dem Hufner'schen Verfahren (Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge V. 377) ein Glycerinauszug bereitet, und damit in Probirröhren folgende Versuchsreihen angestellt:

1. Glycerinextract mit in der verdünnten Salzsäure gequollenem, dann gründlich ausgewaschenem Fibrin;
2. Glycerinextract mit ebenso behandeltem Fibrin und einigen Tropfen der verdünnten Salzsäure;
3. Die verdünnte Salzsäure mit demselben Fibrin.

Ergebniss nach 18 Stunden:

1. Unverändert;
2. Fibrin klar gelöst, bis auf ein winziges häutiges Restchen;
3. Fibrin wolkig gequollen, nicht aufgelöst.

Der gleiche Versuch wurde wenigstens 12 Mal wiederholt, stets mit dem gleichen Ergebniss: In Tagesfrist zeigte sich, bei einer Zimmertemperatur zwischen 19 und 25° C, die Fibrinprobe im salzauren Glycerinauszug gelöst, zuweilen sogar ohne den oben erwähnten häutigen Rückstand. Die Lösung trat um so rascher ein, je mehr Glycerinextract angewandt wurde (4, 8, 16 Tropfen). Die Probe in Salzsäure war in der gleichen Zeit nur aufgequollen, die im nicht angesäuerten Glycerinauszug unverändert geblieben.

Zwar reagirte der reine Glycerinauszug noch etwas sauer,

die Hauptmenge der Drüsensäure war aber jedenfalls durch das der Glycerinextraction vorhergehende mehrtägige Liegen in Alkohol verloren gegangen; darum musste die Drüsensäure bei den Lösungsversuchen durch verdünnte Salzsäure ersetzt werden. Die Glycerinlösung des Fibrins gab mit Kupfervitriol und Kali intensive Pepton reaction. —

Die verdauende Wirkung der Drüsenabscheidung von *Drosera* stand uns nun ausser Zweifel *).

Auch wurde die Absorption von Seiten der Pflanze dann makroskopisch durch einige Versuche dargethan, von welchen nur einer aufgeführt sein mag.

Ein reines ausgewachsenes Blatt einer *Droserapflanze* wurde am 6. Juli mit einer frischen, nicht gesäuerten Fibrinflocke von etwa 1 Mm. Dicke auf 3 Mm. Länge belegt. Die Pflanze stand, von einer Glocke bedeckt, bis zum 27. Juli unter sorgsamer Beobachtung. Während derselben löste sich die Fibrinflocke von unten her ganz allmählich auf. Ihre Masse nahm ab und war zuletzt bis auf einen winzigen häutigen Rest verschwunden. Sie konnte nur in die Blattsubstanz selbst übergegangen sein. —

So weit waren unsere Untersuchungen gediehen, als zu Ende Juli's Darwin's Buch zu uns gelangte. Die darin beigebrachte überwältigende Fülle ineinandergreifender Beweismittel macht unsere obigen Mittheilungen objectiv überflüssig. Doch können wir vielleicht zur Bekehrung eines Zweiflers immerhin noch beitragen.

Wir haben uns dann zunächst weiter bemüht, dem chemischen Charakter der Säure in dem *Drosera-Secret* genauer nachzugehen.

Zur Gewinnung grösserer Mengen Säure wurden, nach Darwin's Vorgang (a. a. O. 96) einige Tausend *Droserapflanzen* mit Glasstaub gereizt, dann, weil das Abwaschen des Schleims von der grossen Menge der Blätter kaum ausführbar

*) Um dem möglichen Einwurf zu begegnen, dass die verdauende Substanz nicht aus den Blättern, sondern etwa aus den Insectenleichen ausgezogen worden sein könnte, braucht einstweilen nur auf den weiter besprochenen Versuch mit der reinen lebenden Pflanze verwiesen zu werden. — Uebrigens muss das gleiche Verfahren in allen Fällen, wo der Verdauungsversuch auf der lebenden Pflanze schwierig oder unsicher erscheint (vergl. Darwin a. a. O. 345) sofort klare Ergebnisse liefern.

erschien, durch mehrstündiges Liegen in destillirtem Wasser ausgezogen. — Die von H. Will im Laboratorium des Herrn Prof. von Gorup ausgeführte Analyse des wässerigen Auszugs wies ein Gemisch flüchtiger Fettsäuren auf, unter welchen Ameisensäure sicher erkannt, Propion- und Butter- säure nach dem Geruch vermuthet wurden. Eine vollständige analytische Bestimmung gelang bei der immer noch geringen Menge des Materials H. Will ebensowenig als Frankland (Darwin a. a. O. 88 Anm.). Mit des Letzteren Angaben stimmt die Vermuthung von Butter- und Propionsäure. Dagegen könnte die von H. Will reichlich nachgewiesene, von Frankland aber ausdrücklich vermisste Ameisensäure auch aus dem Blattgewebe selbst stammen.

Die Darstellung des Fermentes in untersuchenswerther Menge haben wir noch nicht unternommen.

II.

Hinsichtlich der vermuteten anderweitigen Verbreitung verdauender Secrete an Drüsenhaaren hatten wir, ohne Kenntniss von den betreffenden Darwin'schen Versuchen (a. a. O. 344 ff.), zunächst *Frimula chinensis* und *Hyoscyamus niger* ins Auge gefasst. Verdauungsversuche an den lebenden Pflanzen mit Hühnereiweiss und Fibrin fielen bei Beiden verneinend aus. Auch der Glycerinauszug von *Hyoscyamus* erwies sich wirkungslos.

Diese Ergebnisse stimmen mit den von Darwin an *Primula chinensis* bzw. *Nicotiana* gewonnenen überein (a. a. O. 350).

III.

In den ausführlichen anatomischen Darlegungen von Darwin haben wir ein bestimmtes Eingehen auf die Function der Spiralfaserzellen in den Drüsenköpfen von *Drosera* vermisst (Darwin a. a. O. 7). Deshalb sei noch die einfache Hinweisung darauf gestattet, dass bei den verschiedenen Typen „fleischfressender“ Pflanzen diese mit Flüssigkeit gefüllten Spiralfaserzellen, verbunden mit den Gefäßbündelendigungen, als Wasserleitungszweige in oder unter den secernirenden Drüsen dann aufzutreten pflegen, wenn eine anhaltende, oder im Verhältniss zur abscheidenden Fläche sehr beträchtliche Wasserabscheidung Regel ist. Sie fehlen *Dionaea* und *Aldrovandia*, von denen die erste nur auf Reiz in die geschlossene

Blattklappe secernirt, die andere aber im Wasser lebt, sie erscheinen dagegen gleichmässig bei den ausgiebig secernirenden Pflanzen, wie *Drosera*, *Drosophyllum*, *Roridula* (Darwin a. a. O. 359), *Cephalotus*¹⁾ und *Nepenthes*. Ueber *Pinguicula*, *Darlingtonia* und *Sarracenia*, von denen zumal die letztere von Neuem anatomisch untersucht sein will, steht uns kein Urtheil zu. —

Sitzung vom 13. December 1875.

Herr Prof. Dr. v. Gorup-Besanez

berichtete über:

Weitere Beobachtungen über diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

Zur Zeit der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand²⁾ ahnte ich nicht, wie bald meine bis dahin ganz vereinzelt stehenden, und wie es scheint, mit Misstrauen aufgenommenen Beobachtungen, in den merkwürdigen, mir damals noch unbekannten Mittheilungen von J. D. Hooker und Ch. Darwin über fleischfressende Pflanzen, indirecte Bestätigung finden sollten, und kaum mochte Ch. Darwin vermutet haben, dass ihm bald nach dem Niederschreiben des Satzes³⁾: es möge sich bei der schon von J. Sachs nachgewiesenen Lösung und chemischen Metamorphose der Stärke und der Eiweisskörper in den Pflanzen durch Vermittelung von aus dem Keime in das Endosperm übergehenden Stoffen um Fermentwirkungen handeln, — für die Richtigkeit dieser Voraussetzung bereits ein directer Beweis zugehen würde.

1) *Cephalotus*, dessen Kannen unseres Wissens noch nicht anatomisch untersucht sind, stimmt im Wesentlichen mit *Nepenthes*. Die Secretion geht aus von zwei an den Seiten der Kanne nach hinten ansteigenden symmetrischen, purpurrothen Schwielen. Diese sind unten am dicksten und scharf abgegrenzt und verflachen sich nach ihrem welligen oberen Rand. Jede Schwiele führt 40—50 stecknadelkopfgrosse, farblose, in Taschen eingesenkte, kugelige, vielzellige Drüsen, denen von *Nepenthes* in der Hauptsache entsprechend. —

2) Diese Ber. Sitz. v. 8. Nov. 1874.

3) Ch. Darwin: *Insectivorous plants*. London 1875. p. 362.

Beschränkte sich dieser directe Beweis damals aber auf nur eine Pflanzenspecies, so bin ich heute in der Lage, nicht nur meine früheren Angaben nach wiederholter Prüfung in allen Puncten aufrecht zu erhalten, sondern das Vorkommen gleichzeitig diastatisch und peptonbildend wirkender Fermente als ein im Pflanzenreiche keineswegs vereinzeltes zu bezeichnen. Ich habe nämlich derartige Fermente ausser den Wickensamen bisher nachgewiesen: in den Samen von *Cannabis sativa*, von *Linum usitatissimum* und in der gekeimten Gerste, und zwar im Luftmalze ebensowohl, wie im sogenannten gelben Darrmalze. Ungekeimte Gerste gab ein negatives Resultat, was angesichts der längst bekannten Thatsache, dass die sogenannte Diastase, das diastatische Ferment *κατ' εξοχήν*, sich erst während des Keimens der Gerste entwickelt, von vornherein nicht anders zu erwarten war und nur insoferne nicht ohne Interesse ist, als daraus die gleichzeitige Bildung des diastatischen und des peptonbildenden Fermentes gefolgt werden muss. Die Frage, ob die Diastase von Payen und Persoz, nach der von ihnen angegebenen Methode dargestellt, auf Eiweisskörper peptonisirend wirkt, bleibt dadurch vorläufig unberührt, da die von mir aus Malz erhaltenen Fermente nach einer wesentlich abweichen- den Methode gewonnen wurden; doch dürfte die Angabe: die Diastase wirke nicht auf Eiweiss und ähnliche Stoffe, kaum als Gegenbeweis angesehen werden. Jedenfalls wäre diese Angabe mittelst der uns jetzt zu Gebote stehenden Methoden zu prüfen, was zu thun ich mir vorbehalte. Zur Isolirung der Fermente wurde stets die in meiner ersten Mittheilung beschriebene Hüfner'sche Methode benutzt, und ist es mir gelungen, durch wiederholte Fällung der Glycerinlösungen mittelst ätherhaltigen Alcohols das Wickenferment schneeweis und pulverisirbar zu erhalten. So dargestellt, färbte es sich auch nach monatelangem Stehen in verschlossenen Gefässen nicht im Geringsten, und blieb auch nach mehreren Wochen wirksam. Durch alle Reinigungsversuche gelang es nicht, den Körper aschenfrei zu erhalten. In einem quantitativen Versuche erhielt ich 7,76 pCt. Asche und wurde dieser Aschengehalt durch wiederholtes Lösen und Ausfällen nicht wesentlich herabgedrückt. Eine Stickstoffbestimmung gab nach Abzug der Asche nur 4,3 pCt. Stickstoff; demnach viel weniger, als Hüfner in dem Pankreasferment gefunden hatte¹⁾. Bemerkenswerth erscheint der bei allen bis nun über-

1) *Journ. f. pract. Ch.* N. F. Bd. V. S. 381.

haupt studirten Fermenten wiederkehrende hohe Aschengehalt, der den Gedanken nahe legt, es möge derselbe nicht blos bei der Hefe ein wesentlicher sein. Ich glaube übrigens, dass bei Körpern, wie es die in Frage stehenden sind, Elementaranalysen über ihre Natur wenig Aufschluss geben können, denn einerseits ist ihre chemische Individualität zu fraglich, und andererseits wird dadurch ihre Wirkung, wie die Dinge gegenwärtig liegen, nicht im Mindesten verständlicher.

Nachdem ich mich durch zahlreiche, auch nach meiner ersten Mittheilung noch fortgesetzte Versuche von der energisch dia-statischen und peptonbildenden Wirkung des Wickenfermentes zur Genüge überzeugt hatte, wobei aber zum Nachweise der peptonisirenden Wirkung stets nach der Gruenhagen'schen Methode präparirtes Fibrin aus Ochsen- und Schweineblut zur Verwendung kam, hielt ich es nicht für überflüssig zu versuchen, ob das Wickenferment auch geronnenes Albumin unter Mitwirkung höchst verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen und in Peptone zu verwandeln vermöge. Um dies zu ermitteln, wurde ein Würfelchen geronnenen Eiweisses (von einem hart gekochten Hühnerei) in einer Proberöhre mit etwas Salzsäure von 0,2 pCt. Säuregehalt und einigen Tropfen der wässrigen Fermentlösung versetzt, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 24stündiger, noch deutlicher aber nach 48stündiger Einwirkung zeigten sich die Kanten des Eiweiss-würfelchens durchscheinend und angegriffen, und gab das Filtrat sämmtliche Peptonreactionen in grosser Schärfe. Doch war, was bei der grösseren Resistenzfähigkeit des geronnenen Eiweisses nicht Wunder nehmen kann, die Wirkung des Fermentes hier eine weit schwächere, wie bei Anwendung von zur Gallerte gequollenem Fibrin.

Was den Nachweis der Peptone anbelangt, so habe ich durch meine Collegen, die Herren Rosenthal und Leube, seither darauf aufmerksam gemacht, in der sogenannten Biuret-reaction die empfindlichste und sicherste positive Reaction auf Peptone erkannt, deren sonstige Merkmale bekanntlich mehr negativer Natur sind. Peptonlösungen färben sich mit etwas Kalio- oder Natronlauge und ein oder zwei Tropfen einer höchst verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt, deutlich und rein blassrosa, während Lösungen, welche noch unveränderte Eiweisskörper enthalten, dadurch, wie ich mich überzeugte, violett, und wenn sie ausschliesslich nur solche enthalten, rein blau gefärbt werden. Soll

übrigens die Reaction gelingen, so muss die Kupfersulfatlösung so sehr verdünnt sein, dass ihre Färbung erst wahrnehmbar wird wenn man sie in einer Proberöhre von oben herab betrachtet. Auch ist jeder Ueberschuss derselben auf das Sorgfältigste zu vermeiden. Von der Sicherheit dieser Reaction habe ich mich vielfach überzeugt und namentlich auch gefunden, dass, wenn Lösungen gleichzeitig Peptone und unveränderte Eiweisskörper enthalten und man die letzteren, sei es durch Kochen, Abdampfen, oder durch Neutralisation der sauren Lösungen entfernt, die Filtrate die Biuretreaction in vollkommener Reinheit geben.

Bei allen von mir angestellten Beobachtungen wurde stets ein Controlversuch mit Fibrin und Salzsäure von der angegebenen Verdünnung allein gemacht. Stets ging auch hier ein Theil des Fibrins in Lösung, allein die filtrirte Lösung gab mit Ammoniak höchst vorsichtig neutralisiert, das sogenannte Neutralisationspräcipitat (Syntonin, Parapepton Meissner's) wurde durch Blutlaugensalz gefällt, und gab mit verdünnter Kupfersulfatlösung und Kalii- oder Natronlauge niemals eine rosarote, sondern stets eine rein blaue Färbung. Anderseits beobachtete ich auch bei den Versuchen mit Fermentlösung, dass die Filtrate, neutralisiert zuweilen ein geringes Neutralisationspräcipitat gaben, und durch Blutlaugensalz noch getrübt wurden. Bei dem weitaus am Kräftigsten wirkenden Wickenfermente waren jedoch in den meisten Fällen unveränderte Eiweisskörper in den Lösungen nicht mehr nachweisbar, d. h. man erhielt Filtrate, welche beim Kochen völlig klar blieben, weder durch Mineralsäuren, noch durch Blutlaugensalz, noch endlich durch Eisenchlorid und Kupfersulfat mehr gefällt wurden, dagegen die Biuretreaction ganz rein gaben. In einem Falle blieb die Lösung, welche durch Blutlaugensalz noch geträubt wurde, und mit Kupfersulfat und Natronlauge eine Färbung annahm, deren Rosa eine starke Beimischung von Violett hatte, beim Kochen völlig klar, als sie jedoch in einem Porzellanschälchen im Wasserbade verdunstet wurde, schieden sich schon während des Abdampfens caseinähnliche Häutchen ab, und es löste sich der Rückstand nur theilweise in Wasser. Diese Lösung gab aber nun die Biuretreaction in vollkommener Schärfe und Reinheit. Längst bekannt ist es, dass auch bei der Pepsinverdauung durchaus nicht immer alle Eiweisskörper in Peptone verwandelt werden, sondern theilweise noch als solche in Lösung gehen (Brücke).

Da in neuester Zeit die Ansicht ausgesprochen wurde ¹⁾, das Pankreaspepton sei nichts weiter wie ein Gemenge von Leucin, Tyrosin und noch zwei anderen Zersetzungsp producten der Eiweisskörper, und mich selbst das Auftreten des Leucins neben Asparagin in den Wickenkeimen ²⁾ auf den Gedanken einer Fermentwirkung gebracht hatte, so liess ich auf eine grössere Menge aufgequollenen Fibrins (etwa 300 Grm.) Wickenferment, und die mehrfach erwähnte höchst verdünnte Salzsäure einwirken. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat von Bleiessigniederschlage durch Schwefelwasserstoff entbleit, und die so erhaltene Lösung der Peptone im Wasserbade vorsichtig bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet. Dieser klare, gelblich gefärbte Syrup zeigte jedoch auch nach monatelangem Stehen nicht die geringste Neigung, Krystalle abzuscheiden. Durch Alcohol wurde er nur in grossem Uebersusse gefällt, und es setzte sich der anfänglich weisse, sehr fein vertheilte Niederschlag in Gestalt eines ölig-flüssigen Absatzes zu Boden. Es konnte weder Leucin und Tyrosin, noch Asparagin nachgewiesen werden, und ebenso wenig liess sich im Bleiessigniederschlage Asparaginsäure auffinden. Die Lösung zeigte im Uebrigen alle Reactionen der Peptone, namentlich auch die Biuretreaction.

Die Versuche mit Hanf- und Leinsamen wurden von Herrn Hermann Will, der mich schon bei meinen früheren Beobachtungen unterstützt hatte, unter meiner Leitung ausgeführt. Hanf- und Leinsamen der letzten Ernte (1874) wurden bei Beginn des Sommers in Arbeit genommen und daraus nach dem bei den Wickensamen benützten Verfahren durch Fällung der Glycerinauszüge mit ätherhaltigem Alcohol Niederschläge erhalten, die in wässriger, so wie in glyceriniger Lösung diastatisch und peptonbildend wirkten. Schon nach etwa einstündiger Einwirkung einiger Tropfen dieser Lösungen auf dünnen Stärkekleister bei mittlerer Zimmertemperatur konnte durch Fehling'sche Flüssigkeit ebensowohl, wie durch die Gährungsprobe mit wohl ausgewaschener Bierhefe Traubenzucker nachgewiesen werden, während gleichzeitig angestellte Controlversuche mit Stärkekleister allein, und solchem, dem einige Tropfen Glycerin zugesetzt waren, stets negative Resultate lieferten. Die peptonisi-

1) Huppert: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VI. S. 1279.

2) Diese Ber. Sitzung v. 2. Febr. 1874.

rende Wirkung der aus Hanf- und Leinsamen erhaltenen Fermente wurde in zwei Versuchsreihen ebenfalls festgestellt. Nach 2 bis 3 stündiger Einwirkung einer wässrigen Fermentlösung auf durch Salzsäure von 0,2 pCt. zur Gallerte gequollenes Fibrin war ein Theil des letzteren verflüssigt, die Filtrate gaben mit höchst verdünnter Kupfersulfatlösung und Natronlauge rein rosa-rothe Färbung, blieben beim Kochen klar, gaben durch Mineralsäuren und durch Ferrocyan-Kalium keine Fällung, wurden aber durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure und Jodquecksilberkalium gefällt. Ein Controlversuch mit Salzsäure allein gab, wie immer, ein negatives Resultat.

Zu den Versuchen mit gekeimter Gerste wurde gelbes Darrmalz und Luftmalz verwendet. Die Glycerinauszüge beider gaben mit ätherhaltigem Alcohol flockige Niederschläge, deren Lösungen kräftige diastatische Wirkungen äusserten, und ebenso unzweifelhaft peptonisirend wirkten. Frühere Versuche mit Luftmalz gaben bezüglich der peptonbildenden Wirkung negative Resultate, wie sich später herausstellte, wegen ungenügender Reinigung des Fermentes.

Versuche mit Lupinensamen gaben durchaus negative Resultate, desgleichen solche mit Secale cornutum. Herr Herm. Will ist gegenwärtig damit beschäftigt, Bohnen und Mandeln auf Fermente zu prüfen.

Hierauf legte derselbe folgende

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. von Gorup-Besanez

vor:

I. Dr. Fr. Becker. Ueber einige Tellurverbindungen.

1) Reindarstellung des Tellurs. Das Rohtellur bezog ich von Lenoir und Forster in Wien. Es enthielt 75—80% Tellur. Zur Darstellung von chemisch-reinem Tellur wurde das Rohmaterial im Wasserstoffstrome sublimirt. Die Sublimation gab die besten Resultate bei folgender Ausführung:

In eine 80 Centim. lange Verbrennungsrohre schob ich einen Asbestpfropfen so ein, dass er noch 20 Centim. vom Ende entfernt war, füllte dann das zerkleinerte Rohtellur darauf, setzte einen Asbestpfropfen vor, verband das hintere Ende der Röhre mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate, der völlig trockenes

Wasserstoffgas lieferte, das vordere Ende aber mit einer abwärts gebogenen Röhre und erhielt im Verbrennungsofen zum Glühen. Die Röhre muss vom hinteren Ende bis etwas über den zweiten Asbestpfropfen glühen und zwar heftig, der Wasserstoffstrom muss ferner ein ununterbrochener sein, nur dann geht die Sublimation leicht und schnell von statten.

Der zwischen den Asbestpfropfen befindliche Rückstand, die Tellurmetalle enthaltend, die durch Erhitzen kein Tellur mehr abgeben, wurde, um alles Tellur zu erhalten, im trockenen Chlorgas erhitzt. Unter Feuererscheinung bildete sich Tellurchlorid, welches sich im kälteren Theile des Apparates zu einem gelblichweissen Pulver verdichtete, während die nichtflüchtigen Chlormetalle zurückblieben. Zu den bekannten Eigenschaften des reinen Tellurs möchte ich hinzufügen, dass dünne Schichten desselben geschmolzen gelblichbraun und durchscheinend sind.

2) Bildung von Tellurwasserstoff bei der Sublimation des Tellurs in Wasserstoffstrom. A. Löwe¹⁾ fand, dass sich bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrom geringe Mengen Tellurwasserstoff bilden, was jedoch Wöhler und Schönlein nicht beobachten konnten. In der mir zu Gebote stehenden Literatur konnte ich nichts darüber finden, ob diese Frage erledigt sei. Ich stellte daher zur Entscheidung derselben nachstehenden Versuch an:

Die Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrom wurde, wie oben beschrieben, vorgenommen, nur kam, um das Hinüberreisen von Tellur vollständig zu hindern, vorn in die Verbrennungsrohre noch ein dichter Asbestpfropfen. Die mit dem vorderen Ende der Verbrennungsrohre verbundene Gasableitungsrohre wurde mehrmals Uförmig gebogen und endete abermals in eine Uröhre, in der sich als Sperrflüssigkeit Kalilauge befand. Als hierauf die Sublimation in Gang gesetzt wurde, nahm die Kalilauge sehr bald die charakteristische rothe Färbung des Hydrotellurkaliums an. Dass die Färbung wirklich von Tellur herrührte, wurde dann noch durch die gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen.

Ich glaube hiedurch die Bildung von Tellurwasserstoff nachgewiesen zu haben. Die Menge des in der Kalilauge enthaltenen Tellurs war übrigens sehr gering und konnte daher leicht

1) Journ. f. pract. Ch. Bd. LXXI. 207.

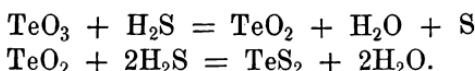
übersehen werden, wenn man sich nur auf die Flammenfärbung des entweichenden Gases verliess.

3) Darstellung der Tellursäure. Die Tellursäure wurde zuerst von Berzelius durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung der tellurigen Säure dargestellt. Ich arbeitete genau nach der Vorschrift, musste aber einen ganzen Tag Chlor einleiten, ehe alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt war. Ich kann daher A. Oppenheim's Angabe, dass auf diesem Wege sehr schwer Tellursäure darzustellen ist, nur bestätigen. Ich versuchte nun Oppenheim's Methode, nämlich Schmelzen von tellurigsaurem Kalium mit Kaliumchlorat. Hierbei traten jedoch einige Missstände auf; erhitzt man nämlich das Gemisch zu stark, so wird ein Theil der gebildeten Tellursäure wieder zu telluriger Säure reducirt; erhitzt man aber zu schwach, so wird nicht alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt. Ein weiterer Uebelstand ist der, dass wegen der heftigen Einwirkung des Kaliumchlorats ein Spritzen der Masse nicht zu vermeiden ist. Auch durch Schmelzen von Tellur selbst mit Kalhydrat und Kaliumchlorat kann man Tellursäure erhalten; doch ist dann die Einwirkung des Kaliumchlorates eine noch viel heftigere. Durch die Methode, die in Folgendem beschrieben ist, gelang es mir die Tellursäure ohne allen Verlust und in sehr bequemer Weise zu erhalten. Ich liess auf gelöste tellurige Säure verschiedene Oxydationsmittel einwirken und fand, dass die salpetersaure Lösung der tellurigen Säure mit Bleisperoxyd versetzt, sich leicht und schnell zu Tellursäure oxydirt. Man verfährt am zweckmässigsten wie folgt:

Fein gepulvertes Tellur wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei ein Ueberschuss von Tellur und jedes Erwärmern vermieden werden muss, damit sich keine wasserfreie tellurige Säure ausscheidet. Hierauf wird Bleisperoxyd in einem Ueberschusse zugefügt und so lange gekocht, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit mit Zinnchlorür versetzt, eine braune Färbung nicht sofort hervorrufen. Sollte dies nach einstündiger Einwirkung nicht der Fall sein, so fehlt es entweder an Salpetersäure oder an Bleisperoxyd. Ist alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt, so wirdfiltrirt, im Filtrate das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt, wobei jeder Ueberschuss zu vermeiden ist und das Filtrat hievon zur Austreibung der Salpetersäure im Wasserbade eingedampft. Dampft man auf freiem Feuer ein und ist nicht sehr vorsichtig, so kann die Temperatur zuletzt so

hoch steigen, dass die Tellursäure ihr Wasser verliert und in unlösliches Tellursäureanhydrid übergeht. Die eingedampfte Masse wird mit Alcohol und Aether einige Zeit digerirt, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Ist dies geschehen, so wird der Rückstand in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, von etwa noch vorhandenem schwefelsauren Blei abfiltrirt, und die Tellursäure dann durch zweimaliges Umkristallisiren völlig rein erhalten. Die Krystallisation bewerkstelligt man im luftverdünnten Raume. Bei dieser bequemen Darstellungsweise, wobei man die Säure leicht vollkommen rein erhält, hat man so gut wie gar keinen Verlust. Aus der salpetersauren Lösung der tellurigen Säure mit Bleisuperoxyd krystallisiert nach dem Erkalten ein Salz heraus, das ich zuerst für die schon von A. Oppenheim dargestellte Doppelverbindung von tellursaurem und salpetersaurem Blei hielt. Die Analyse ergab jedoch, dass es nur salpetersaures Blei war.

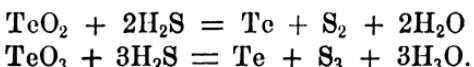
4) Tellur und Schwefel. Tellurige Säure wie Tellursäure werden nach Berzelius¹⁾ aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt und zwar erhielt er im ersten Falle Tellursupersulfür: TeS_2 , im letzteren aber Tellursupersulfid TeS_3 . Ich habe diese Niederschläge analysirt und dafür in der That die diesen Formeln entsprechenden Zahlen erhalten. Da jedoch die Tellursäure so leicht zu telluriger Säure reducirt wird, weil das dritte Sauerstoffatom nur mit geringer Kraft vom Tellur festgehalten wird, so lag es nahe zu vermutthen, dass die Tellursäure durch Schwefelwasserstoff in tellurige Säure unter Ausscheidung von Wasser und Schwefel, und dann erst in Tellursupersulfür verwandelt werde:



Um darüber Aufschluss zu erhalten, wurde der durch Fällung der Tellursäure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, (nach Berzelius TeS_3) fein zerrieben, längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff digerirt. Nach einigen Stunden hatte dieser viel Schwefel gelöst und gab der Rückstand bei der quantitativen Schwefelbestimmung 6,45% Schwefel, während die Formel: TeS_3 42,85, und die Formel TeS_2 33,33% Schwefel erfordert. Es kann mithin der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand

1) Ann. d. Chem. Pharm. VIII. 413.

keine der obigen Verbindungen sein. Der durch Fällung der tellurigen Säure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, in gleicher Weise mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, gab einen Rückstand, der bei einer quantitativen Schwefelbestimmung gar nur 3,69% Schwefel lieferte. Berücksichtigt man, dass sich die Niederschläge sehr schwer fein pulvern lassen und sich stark zusammenballen, so liegt es nahe, den gefundenen geringen Schwefelgehalt auf unvollkommene Extraction desselben zurückzuführen. Jedenfalls aber wird man aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen dürfen, dass die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge als chemische Verbindungen nicht angeschen werden können, sondern Gemenge von Tellur und Schwefel in annähernd constanten Verhältnissen sind:



Hiemit soll jedoch durchaus nicht gesagt sein, dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von telluriger Säure u. s. w. keine Schwefelverbindung des Tellurs entsteht, sondern ich glaube im Gegentheil, dass im Anfange allerdings sich Verbindungen bilden, die sich aber alsbald wieder zersetzen. Beobachtet man nämlich die Lösung der tellurigen Säure, in welche Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, näher, so sieht man, wie jede Schwefelwasserstoffblase die Ausscheidung eines feinen rothen Niederschlags veranlasst, welcher sich dann erst an der Oberfläche der Flüssigkeit schwarz färbt¹⁾.

5) Saures weinsaures Telluroxyd. Wasserhaltige tellurige Säure wird von Weinsäure leicht und reichlich gelöst. Diese Lösung von der überschüssigen tellurigen Säure abfiltrirt und verdunstet, hinterlässt nach Berzelius²⁾ strahlig krystallisiertes weinsaures Telluroxyd. Ausser diesem Salze hat Berzelius noch eine Reihe ähnlicher Salze dargestellt, in denen allen die tellurige Säure entschieden als Basis auftritt. Keines dieser Salze ist jedoch jemals quantitativ analysirt. Meine Beobachtungen sind folgende: Dampft man die Lösung von telluriger Säure in Weinsäure ein, und zwar auf dem Wasserbade, so erhält man beim Erkalten einen dicken Syrup, der mir aber nie-

1) Nach einer mir vor Jahren gemachten brieflichen Mittheilung ist Hlasiwetz zu ähnlichen Resultaten gekommen. Gp.

2) Poggendorffs Ann. VIII. 143.

mals strahlig krystallisiren wollte. Erhitzt man den Syrup etwas stärker, so schwilzt er zu einer blasigen Masse auf, die beim Erkalten an der Luft ungemein schnell Wasser anzieht und weich wird. Ueberlässt man jedoch eine concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung (ich arbeitete an heissen Sommertagen) so krystallisirt das weinsaure Salz in langen radial gestellten, spießigen, wasserhellen Krystallen aus. Diese Krystalle sind sehr schwer von der dicken Mutterlauge zu befreien. Ich presste sie zu diesem Zwecke zwischen Fliesspapier ab, löste sie in wenig Wasser und liess wieder krystallisiren. An der Luft verwittern diese Krystalle und werden weiss und undurchsichtig. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,355 Grm. Substanz gaben 0,0605 Tellur.

0,366 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,389 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

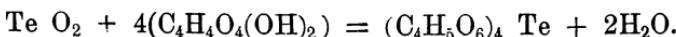
Diese Zahlen stimmen nur für ein Salz von der Formel



welches als saures weinsaures Telluroxyd bezeichnet werden könnte, wie nachstehende Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Werthe lehrt.

| | At. | berechn. | gef. |
|-------------|-----|----------|-------|
| Kohlenstoff | 16 | 26,52 | 26,26 |
| Wasserstoff | 20 | 2,76 | 3,41 |
| Tellur | 1 | 17,68 | 17,13 |
| Sauerstoff | 24 | | |

Jede andere denkbare Formel verlangt für die drei bestimmten Elemente wesentlich abweichende Werthe. Folgende Gleichung könnte die Bildung des sauren weinsauren Telluroxydes ausdrücken.



Es trate demnach in diesem Salze das Tellur vierwerthig auf und ich möchte bemerken, dass ausser diesem Salze und dem noch nicht dargestellten neutralen weinsauren Telluroxyd kein Salz, in dem das Tellur zweiwerthig auftritt, möglich ist, ohne dass Sauerstoff abgeschieden wird, was nicht wahrscheinlich ist. Ich gedenke die weinsauren Salze des Tellurs noch weiter zu untersuchen.

6) Triäthyltellurjodid. Vor einem Jahrzehnt gelang es

v. Oefele¹⁾ im Kolbe'schen Laboratorium durch Vereinigung gleicher Moleküle von einfach Schwefeläthyl und Jodäthyl das Triäthylsulfinjodid $S(C_2H_5)_3J$, somit eine Verbindung darzustellen, in welcher der Schwefel vierwerthig auftritt. Durch Behandlung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd wurde das Jod in dieser Verbindung durch Hydroxyl ersetzt, und so eine starke Base, das Triäthylsulfinhydroxyd $S(C_2H_5)_3OH$ erhalten. Es lag nahe, die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden allgemeinen Betrachtungen auf das dem Schwefel so nahe stehende Tellur auszudehnen, von dem es seit Wöhler's Untersuchungen über das Telluräthyl bekannt ist, das es sich in der letzteren Verbindung insoferne vierwerthig verhält, als dieselbe als zweiwerthiges Radical erscheint. Cahours²⁾ hat auch bereits ähnliche Betrachtungen angestellt und durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tellurmethyl eine Verbindung dargestellt, welche er als Trimethyltellurjodid anspricht, und von welcher er einige Eigenschaften angiebt. Telluräthyl soll sich zu Jodäthyl ähnlich verhalten, wie Tellurmethyl zu Jodmethyl. Da jedoch weder Eigenschaften noch Analysen der Aethylverbindung angegeben sind, und auch von der Methylverbindung, dem Trimethyltellurjodid Analysen nicht gemacht zu sein scheinen, so stellte ich mir die Aufgabe, die Aethylverbindung darzustellen und näher zu studieren.

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst Telluräthyl dar und verfuhr dabei genau nach den Angaben von Wöhler und Mallet.

Ein Theil Tellur wurde mit dem kohligen Rückstand von 10 Th. Weinstein in einer Porzellanretorte bis zur Rothgluth erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die Entwicklung von Kohlenoxyd aufgehört hatte. Nach dem Erkalten in einer Kohlensäureatmosphäre wurde zu dem entstandenen Tellurkalium rasch eine concentrirte möglichst luftfreie Lösung von 4 Th. äthylschwefelsaurem Kalium gegossen und die sofort wieder gut verschlossene Retorte im Wasserbade so lange auf 60° erwärmt, bis sich die harten Stücke gelöst hatten. Diese Lösung wurde hierauf in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gegeben und das Telluräthyl abdestillirt.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXII. S. 82.

2) Compt. rend. T. LX. 620.

Das durch mehrere Destillationen gewonnene dunkelrothe Destillat (die Ausbeute ist nicht besonders ergiebig) wurde fraktionirt und das bis 100° Uebergehende aufgefangen. So dargestellt war es eine rothe, durchsichtige schwere Flüssigkeit, während im Fractionirungskölbchen eine geringe Menge einer fast schwarzen Flüssigkeit zurückblieb.

Bei der Darstellung des Trimethyltellurjodides soll nach der Angabe von Cahours, so bald man Tellurmethyl und Jodmethyl vermischt, sofort eine sehr heftige Einwirkung stattfinden. Telluräthyl und Jodäthyl dagegen erwärmten sich kaum merklich. Man braucht beide Substanzen nicht in molekularen Verhältnissen zu mischen, und es ist ein kleiner Ueberschuss von Jodäthyl nicht schädlich, da sich beide Flüssigkeiten nur in einem bestimmten Verhältnisse zu vermischen scheinen, was man daraus schliessen kann, dass auf der unteren rothen Schicht eine zweite helle von überschüssigem Jodäthyl schwimmt. Bei ruhigem Stehen krystallisirt nichts heraus; erhitzt man jedoch am Rückflusskühler einige Zeit auf 50°, so erstarrt nach dem Erkalten der Inhalt des Kölbchens zu einem Kuchen von verfilzten blässgelben Nadeln; die Temperatur höher als bis 50° zu steigern, scheint nicht förderlich zu sein. Nachdem das überschüssige Jodäthyl abgesaugt war, wurde die Krystallmasse mit Aether gewaschen und dann zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt das Triäthyltellurjodid beim Verdunsten im Vacuum in schönen grossen farblosen Krystallen: schiefe rhombische Tafeln und Säulen, welche nach der mir gütigst mitgetheilten Bestimmung des Herrn Prof. Fr. Pfaff dem klinorhombischen Systeme angehören. Das Trimethyltellurjodid löst sich in kaltem Wasser leicht, in kochendem dagegen scheint es nicht ohne partielle Zersetzung löslich zu sein. In Alcohol ist es ebenfalls leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es rasch zersetzt, wobei sich etwas Tellurwasserstoff entwickelt.

Den Schmelzpunkt des Triäthyltellurjodides fand ich bei + 92° und den Erstarungspunkt bei + 86°. Bei vorsichtigem Schmelzen scheint es nicht zersetzt zu werden.

Bei der Analyse des sorgfältig getrockneten Triäthyltellurjodides lieferten:

0,3715 Grm. Substanz 0,1376 Grm. Tellur.

0,3645 " " 0,2928 " Jodsilber oder 0,1345 Grm. Jod.

Die Jodbestimmung wurde durch Verbrennen mit Natronkalk ausgeführt, die Tellurbestimmung in der Art, dass die Substanz in Wasser gelöst, dann zur Austreibung des Jodes mit concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht wurde. Schliesslich wurde das Tellur mittelst schwefliger Säure gefällt.

Die Formel



verlangt folgende Werthe:

| | At. | berechn. | gefunden |
|-------------|-----|----------|----------|
| Kohlenstoff | 6 | 22,05 | — |
| Wasserstoff | 15 | 4,38 | — |
| Tellur | 1 | 37,43 | 37,06 |
| Jod | 1 | 37,14 | 36,79 |
| | 342 | 100,00 | |

Wird das Triäthyltellurjodid in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so erhält man eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nach ihrem Verhalten und der unten folgenden Platinbestimmung des Platindoppelsalzes das zu erwartende Triäthyltellurhydroxyd



ist. Beim Eindampfen der stark alkalischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade trat ein deutlicher Geruch nach Telluräthyl auf, was auf eine Zersetzung schliessen liess. Es wurde daher das Eindampfen unterbrochen, und die Flüssigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe weiter verdunstet. Es blieb ein Rückstand, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Beim Uebergießen des wieder in Wasser gelösten Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entstand heftiges Aufbrausen. Da mein Material jedoch zu geringfügig war, vermochte ich das entweichende Gas nicht näher zu untersuchen; es war geruchlos. Wenn die Flüssigkeit nur Triäthyltellurhydroxyd enthalten hätte, so konnte eine Gasentwicklung nicht wohl stattfinden: es hätte sich dann Triäthyltellurchlorid und Wasser bilden müssen: $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{OH} + \text{HCl} = \text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Das Gas war daher wahrscheinlich Kohlensäure, indem sich bei Einwirkung der Luft das kohlensaure Salz des Triäthyltellurhydroxydes gebildet hatte.

Beim Vermischen der Triäthyltellurchlorid enthaltenden Lösung mit Platinchlorid entstand sofort ein orangerother krystal-

linischer Niederschlag von Triäthyltellurplatinchlorid $2(\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}) \text{PtCl}_4$. Die Platinbestimmung gab von 0,5395 Grm. Substanz 0,1368 Platin entsprechend 25,39% Platin, während die Formel 25,71% Platin verlangt. Das Platindoppelsalz ist in Alcohol und Aether unlöslich, in Wasser schwerlöslich. Wird die wässrige Lösung eingedampft, so scheidet sich das Salz wieder in Krystallen ab.

Ich versuchte von diesem Doppelsalze auch die Chlor- und Tellurbestimmung zu machen, fand aber, dass diese Bestimmungen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sind. Chlor soll sich vom Tellur auf die Art trennen lassen ¹⁾, dass man die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und salpetersaurem Silber versetzt, wobei nur Chlorsilber niederfallen soll. Ich fand jedoch, dass der Niederschlag auch Tellur enthielt. Zur Trennung von Tellur und Platin ²⁾ soll man die concentrirte salzsäure Lösung mit Chlorammonium versetzen und das Platin als Ammoniumplatinchlorid bestimmen; führt man das aus, so erhält man beim Auswaschen mit Wasser jedenfalls einen Verlust an Platin, setzt man hingegen Alcohol hinzu, so behält man im Niederschlage Tellur, da Tellurchlorid und tellurige Säure in Alcohol unlöslich sind. Die Platinbestimmung führte ich aus, indem ich die Substanz in einem gewogenen Porzellantiegel einige Zeit lang gelinde erwärmt, dann stark mittelst des Gebläses glühte, aus dem Rückstaud die tellurige Säure mit Salzsäure auszog, nochmals heftig glühte und schliesslich den Tiegel sammt dem rückständigen Platin wog. Auf diese Weise habe ich das oben angeführte analytische Resultat erhalten.

Versuche, einen dem Schwefelkohlenstoff entsprechenden Tellurkohlenstoff, ein Cyantellur und Stickstofftellur zu erhalten, blieben, obgleich sie mehrfach variirt wurden, erfolglos. Ich hoffe bald über weitere Verbindungen des Tellurs berichten zu können.

1) H. Rose: Handb. d. anal. Chemie.

2) Fr. Sonnenschein: Quant. Anal. S. 19.

II. Dr. Carl Brimmer. Ueber einige Bestandtheile der Angelicawurzel.

Angelicin.

Bei einer chemischen Untersuchung der Angelicawurzel, welche zur Entdeckung der Angelicasäure führte, fand L. A. Buchner¹⁾ neben dieser und anderen weniger scharf charactenirten Bestandtheilen einen krystallisirbaren indifferenten Körper in geringer Menge, welchen er Angelicin nannte, und eine grosse Menge krystallisirbaren Zuckers.

Das Verfahren, welches L. A. Buchner zur Gewinnung des Angelicins einschlug, war nachstehendes:

Der weingeistige Auszug frischer Angelicawurzel wurde concentrirt, wobei sich die Flüssigkeit alsbald in zwei Schichten schied: eine obere braune von harzigweicher Beschaffenheit und eine untere wässrige gelb gefärbte. Aus letzterer schied sich, nachdem sie von der oberen getrennt war, eine grosse Menge eines krystallisirbaren Zuckers aus. Die obere braune harzige Schicht wurde verschiedene Male mit Wasser gewaschen und war offenbar der schon von Bucholz und Brandes dargestellte sogenannte Angelicabalsam. Dieser wurde in einer Retorte mit einer hinreichenden Menge Kalilauge erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel von starkem campherartigen Geruch: Angelicaöl überdestillirte. Die von dem Oele befreite alkalische Flüssigkeit wurde eingedampft und so eine Art Harzseife erhalten, welche sich in Wasser mit Hinterlassung eines wachsartigen Körpers (Angelicawachs) löste. Die wässrige Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Weingeist gelöst, wobei sich ein sprödes braunes Harz abschied, und in die von diesem Harze abfiltrirte alcoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet, wodurch allmählich doppelt-kohlensaures Kalium in feinen Krystallen ausgeschieden wurde. Die Flüssigkeit davon durch Filtration getrennt, eingedampft und mit Aether behandelt, gab an letzteren Angelicin ab, welches sich nach dem Verdunsten des Aethers theils in feinen Prismen, theils als amorphes Pulver abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol konnte es völlig weiss und rein erhalten werden.

1) Buchners Repert. f. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 145.

Sitzungsberichte der phys.-med. Soc. 8. Heft.

L. A. Buchner beschreibt sein Angelicin als geruchlos, von anfangs unbedeutendem, später andauernd brennendem gewürzhaften Geschmack. Mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, löste sich ein Theil darin auf, ein anderer Theil schwamm in röthlichen öligen Tropfen auf der Oberfläche, die beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarrten. Aus dem in Kali löslichen Anteil konnte durch Kohlensäure, oder durch andere Säuren derselbe in Gestalt weisser Flocken wieder abgeschieden werden. Von weiteren Eigenschaften des Angelicins führt L. A. Buchner nur an, dass es sich als leicht schmelzbar erwies und an der Luft erhitzt mit leuchtender russender Flamme verbrannte.

Da seit jener Zeit weitere Mittheilungen über das Angelicin nicht erfolgten, so schlug mir Herr Prof. v. Gorup-Besanez vor, nachdem er von Prof. L. A. Buchner zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes Ermächtigung erhalten hatte, die Untersuchung über das Angelicin wieder aufzunehmen und dasselbe einem eingehenderen Studium zu unterwerfen. Dieser Aufgabe unterzog ich mich gerne und theile in Nachstehendem die Resultate meiner Arbeit mit. Herr Prof. L. A. Buchner hatte die Güte, einige practische Mittheilungen über die Reindarstellung des Angelicins und über die Bezugsquellen des Rohmaterials zu geben, welche mir bei der Ausführung der Arbeit sehr zu statthen kamen. Es sei mir gestattet, ihm dafür an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Die Angelicawurzel bezog ich durch das Droguenhaus G. B. Apel in Schweinfurt, wo die Engelwurzel in ziemlich grosser Menge cultivirt wird.

25 Kilo der getrockneten und geschnittenen Wurzeln wurden in kleineren Portionen von je 4 Kilo in einer zinnernen Destillirblase mit Weingeist übergossen, im Wasserbade einige Stunden lang im Kochen erhalten, und der überdestillirende Weingeist immer wieder in die Blase zurückgegossen. Nach mehrstündiger Digestion wurde ausgepresst und die Wurzeln noch einmal auf die gleiche Weise behandelt. Von den vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand von der Destillation in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, wobei sich zwei verschiedene Schichten bildeten. Die obere war braun gefärbt und von der Consistenz eines dickflüssigen Balsams, die untere braungelbe aber war von

der Consistenz eines Syrups und besass einen anfangs reinen, später aber kratzenden Geschmack. Indem ich den sogenannten Angelikabalsam, die obere dickflüssige Schichte nach den Angaben Buchner's weiter behandelte, erhielt ich aus der von dem doppelt-kohlensäurem Kalium abfiltrirten Flüssigkeit, durch Verdunsten derselben und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether feine prismatische Krystalle, die aber von einer braunen schmierigen Masse durchsetzt waren. Ich löste wieder, ohne zu filtriren in Alcohol auf und überliess der freiwilligen Verdunstung. Auf diese Weise und mit Hülfe des Saugfilters, durch fortgesetztes Auswaschen der Krystalle auf dem Filter mit kaltem Weingeist von 809, gelang es mir am Besten das Angelicin von der schmierigen Mutterlauge zu trennen. Die Ausbeute war aber eine sehr unbefriedigende. Von 25 Kilo erhielt ich nach mehrmaligen Umkrystallisiren kaum 1 Grm. reines Angelicin.

Da Buchner angiebt, dass er aus alter Angelicawurzel nur Spuren von Angelicin erhalten konnte, so vermutete ich ebenfalls altes Material verarbeitet zu haben: auffallend war mir jedoch, nicht wie Buchner die Beobachtung machen zu können, dass beim Fehlen des Angelicins die Menge des Wachses zunimmt; auch gelang es mir nicht aus der wässrigen Schichte: dem in Wasser löslichen Antheile des alcoholischen Extractes krystallisirten Zucker zu erhalten. Auf Anfrage erfuhr ich durch Apel, dass die mir übersendete Wurzel nicht alt, aber bei hoher Temperatur (im Backofen) getrocknet worden sei. Bei dem massenhaften Versandt dieser Waare nach dem Orient sei es unumgänglich nothwendig, dass die Wurzel möglichst scharf getrocknet werde, um sie auf dem Seetransport vor dem Schimmeln zu schützen.

Leider gelang es mir anfänglich nicht, frische zweijährige Wurzeln aufzutreiben; dagegen wurden mir Setzlinge, d. h. einjährige Wurzel angeboten. Aus 20 Kilogr. dieser Wurzeln gelang es mir, unter Anwendung der oben ausführlich beschriebenen Methode etwas mehr Angelicin zu erhalten, doch war die Ausbeute immer noch sehr gering. Endlich aber war ich so glücklich, durch das genannte Drogengeschäft 15 Kilo lufttrockene zweijährige Wurzel, aus Thüringen stammend, zu erhalten. Dieses Material lieferte mir auf die beschriebene Weise behandelt, eine relativ befriedigende Ausbeute an Angelicin, gereinigt etwa 4 Grm., ausserdem reichliche Mengen von kry-

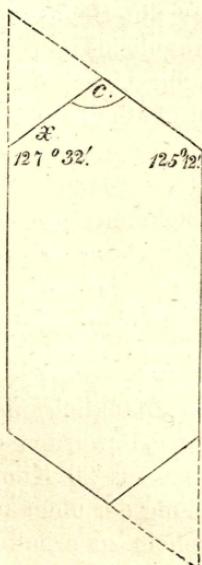
stallisirbarem Zucker, Angelicaharz, und eine geringe Menge von Wachs.

Das so erhaltene Angelicin, durch wiederholtes Umkristallisiren aus Alcohol gereinigt, stellte leichte, weisse perlmutterglänzende Blättchen dar, war vollkommen geruchlos und geschmacklos, schwamm auf Wasser ohne sich zu benetzen, und war darin völlig unlöslich. Es löste sich wenig in kaltem, dagegen leichter in heissem Alcohol, war dagegen in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen (Olivenöl) sehr leicht löslich. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an; Herr Prof. Fr. Pfaff hatte die Güte die mikroskopischen Krystalle zu bestimmen. Umstehende Figur zeigt die Form der unter dem Mikroskop beobachteten Krystalle

c berechnet = $107^{\circ} 16'$

„ gemessen = $107^{\circ} 25'$

x fehlt öfters.



Beim Erhitzen der Krystalle über 100° nehmen sie eine gelbliche Farbe an, werden etwas weicher und schmelzen nach mehreren gut übereinstimmenden Versuchen genau bei $126,5^{\circ}$. Die geschmolzene gelbe ölige Tropfen bildende Substanz erstarrt bei

118° zu einer undurchsichtigen völlig amorphen spröden blassgelben Masse, welche in Aether oder Weingeist gelöst, sich immer wieder amorph abscheidet. Ueber seinem Schmelzpunkt erhitzt, färbt sich das Angelicin immer dunkler und verkohlt bei etwa 280°. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt es mit leuchtender russender Flamme.

Eine kleine Probe desselben in einer Proberöhre mit etwas Kalium erhitzt, gab nach dem Verbrennen des Kaliums einen Rückstand, der mit wenig Wasser behandelt, ein Filtrat lieferte, welches mit Eisenoxyduloxylösung und Salzsäure behandelt, weder blaue Fällung, noch grüne Färbung gab. Der Körper war mithin stickstofffrei.

Bei 100° getrocknet der Elementaranalyse unterworfen und mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, lieferten:

I. 0,181 Grm. Substanz, 0,541 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser;

II. 0,199 Grm. Substanz, 0,600 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser;

III. 0,187 Grm. Substanz, 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel



welche nachstehende Werthe verlangt, die den gefundenen zur Seite gestellt sind:

| | berechnet | | | I. | II. | III. |
|-------------|-----------|-----|--------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 18 | 216 | 82,44 | 81,52 | 82,23 | 82,40 |
| Wasserstoff | 30 | 30 | 11,41 | 12,03 | 11,55 | 11,46 |
| Sauerstoff | 1 | 16 | 6,15 | | | |
| | | | 100,00 | | | |

Diese Zahlen stimmen mit jenen sehr gut überein, die A. Husemann¹⁾ bei der Analyse seines Hydrocarotins erhielt. Die von ihm ausgeführten Analysen ergaben nämlich:

| | 1. | 2. | 3. |
|-------------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 82,20 | 82,40 | 82,36 |
| Wasserstoff | 11,64 | 11,80 | 11,45 |

aus welchen Zahlen er dieselbe Formel, nämlich:



1) Aug. Husemann: Ueber Carotin und Hydrocarotin. Dissert. Göttingen 1860. Ann. Ch. Ph. CXVII. 200 u. ff.

berechnet. Nicht nur die elementare Zusammensetzung meines Angelicins stimmt mit jener des Hydrocarotins vollkommen über ein, sondern auch der Schmelzpunkt wurde von Husemann für sein Hydrocarotin genau bei $126,5^{\circ}$ gefunden; endlich zeigt sich auch in dem Verhalten des Angelicins, wie aus Nach stehendem, und aus einer Vergleichung desselben mit den von Husemann gemachten Angaben sich ergiebt, nahezu vollkom mene Uebereinstimmung.

Mit starker Kalilauge gekocht, verhielt sich das Angelicin völlig indifferent, es löste sich darin auch nicht spurenweise auf und die Krystallchen schwammen unverändert auf der Ober fläche der Lauge. Salzsäure und gewöhnliche Salpetersäure blei ben ebenfalls ohne Einwirkung, rauchende Salpetersäure dagegen löst das Angelicin unter Gasentwickelung auf; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fällt ein weisses Pulver nieder, welches sich in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Schwefelkohlen stoff weniger leicht löst und nach dem Verdunsten des Lösungs mittels stets amorph zurückbleibt. Der Körper ist stickstoffhaltig und wahrscheinlich eine Nitroverbindung, doch war die er haltene Menge für ein näheres Studium nicht ausreichend. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle roth, welches sich all mäßig der Schwefelsäure mittheilt und beim Erwärmen tritt vollständige Lösung ein, welche bei fortgesetztem Erhitzen eine schmutzig braunrothe Färbung annimmt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich der Körper wieder als amor phes schmutzig weisses Pulver ab.

Mit Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser in einer Silber schale geschmolzen, färbte sich das Angelicin gelb, ohne dass sich irgend welcher Geruch entwickelte. Die Schmelze wurde in Was ser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich ein unzweideutiger Geruch nach flüchtigen Fettsäuren entwickelte, hierauf filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz war völlig amorph, von gelblicher Farbe, in Wasser und Wein geist unlöslich, wenig löslich in Aether, dagegen leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Erhitzt man sie auf 80° , so färbt sie sich dunkel rothbraun und verwandelt sich bei 120° in eine braunrothe, zähe, lange Fäden ziehende klebrige Masse. Der Einwirkung des Broms ausgesetzt, färbten sich die Krystalle des Angelicins in der Bromdampfatmosphäre bald gelb, alsdann immer dunkler, verloren allmählig ihre Contouren und waren nach 24 stündiger Einwirkung in eine weiche schwarzbraune

amorphe Masse verwandelt, welche lebhaft Bromwasserstoff entwickelte. Nach weiterer 12 stündiger Einwirkung war dieselbe spröde geworden, entwickelte fortwährend Bromwasserstoff und war nun in Weingeist unlöslich. In kochendem Aether, in Schwefelkohlenstoff und Benzol löste sie sich ziemlich leicht, und blieb nach dem Verdunsten dieser Lösungen wieder amorph zurück. Ich versuchte das Bromsubstitutionsproduct weiter zu reinigen, indem ich es in kochendem Aether löste, und die filtrirte Lösung mit verdünntem Weingeist fällte. Ich erhielt es so nach dem Trocknen als ein gelbes Pulver, welches bei 160° anfing, sich dunkler zu färben, bei 170° sich schwärzte und stärker erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, vollständig verkohlte. Löst man das auf obige Weise gereinigte Substitutionsproduct in Aether, und behandelt die Lösung einige Zeit in der Wärme mit alcoholischer Kalilösung, so nimmt das Ganze eine rothbraune Färbung an und hinterlässt nach dem Verdunsten und Beseitigen des gebildeten Bromkaliums und des überschüssigen Aetzkalis durch Auswaschen mit Wasser einen gelbbraunen Rückstand, welcher sich in Schwefelkohlenstoff mit gelblicher Farbe löst.

Alle diese Beobachtungen stimmen auf das Vollständigste mit denjenigen überein, welche Husemann bei dem Studium seines Hydrocarotins gemacht hatte, mit Ausnahme der zuletzt angeführten Reaction. Die bromirte Verbindung aus Hydrocarotin erhalten, löste sich nämlich nach Husemann, nachdem sie mit alcoholischer Kalilauge entbromt war, in Schwefelkohlenstoff mit blutrother Farbe, während ich eine weingelbe Lösung bekam. Berücksichtigt man aber, dass der gebromte Körper chemisch sehr schlecht individualisiert, und sehr wahrscheinlich ein Gemenge von je nach der Dauer und den Modalitäten der Einwirkung wechselnder Zusammensetzung ist, so ist auf diese Reaction kaum besonderer Werth zu legen, und stehe ich in Anbetracht der Thatsache, dass beide Körper: mein Angelicin und Husemann's Hydrocarotin die gleiche Elementarzusammensetzung, gleichen Schmelzpunkt, und auch im Uebrigen gleiche Eigenschaften besitzen, nicht an, mein Angelicin und Hydrocarotin für identisch zu erklären.

Leider ist es mir nicht möglich, zu entscheiden, ob die Abweichungen in dem Verhalten des von L. A. Buchner erhaltenen Angelicins und des meinigen darin ihre Erklärung finden, dass ersteres ein anderer Körper war, oder ob sie auf Rechnung

irgend einer Verunreinigung zu schreiben sind, da ich nicht in der glücklichen Lage war, vergleichende Untersuchungen anstellen zu können. Ich führe diese Abweichungen noch einmal an:

Buchner's Angelicin krystallisierte in feinen weissen Prismen, zum Theil schied es sich amorph ab; es löste sich ferner zum Theil in kochender Kalilauge und konnte daraus durch Kohlensäure oder andere Säuren gefällt werden, während der in Kali unlösliche Theil sich in Gestalt ölicher Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhielt. Buchner's Angelicin zeigte endlich einen anfänglich unbedeutenden, später aber andauernd brennenden Geschmack.

Das von mir dargestellte Angelicin schied sich ebenfalls zum Theil krystallisiert, zum Theil amorph ab, und letzteres fand namentlich dann statt, wenn ich eine heiss gesättigte Lösung erkalten liess, oder die Krystallisation durch rasches Verdunsten des Lösungsmittels beschleunigen wollte. Beim Kochen mit Kalilauge löste sich aber mein Angelicin durchaus nicht auf und schwamm auf der Oberfläche, ohne zu schmelzen. Mein Angelicin endlich zeigte zwar, wenn es noch nicht völlig rein war, auch jenen andauernd brennenden gewürzhaften Geschmack, welchen die schmierige Mutterlauge in hohem Grade besitzt, derselbe verschwand jedoch durch das Umkrystallisiren mehr und mehr, bis es sich schliesslich als völlig geschmacklos erwies.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich Hydrocarotin ausser in *Daucus Carota* und *Angelica officinalis* noch in anderen Umbelliferenwurzeln nachweisen lassen wird, ähnlich dem Umbelliferon, welches Sommer¹⁾ durch trockene Destillation aus den Harzen fast aller Umbelliferen gewann.

Angelicazucker.

Die zweijährige Wurzel der *Angelica* enthält, wie, schon Buchner nachgewiesen hat, beträchtliche Mengen eines krystallisirbaren Zuckers. Derselbe scheidet sich aus dem in Alcohol unlöslichen Theil des Extractes, d. h. aus der sich unter dem Angelicabalsam abscheidenden wässrigen Schichte bei längerem Stehen aus. Ich reinigte ihn durch Entfärben mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist,

1) Ann. Ch. u. Ph. CXXXIV. 265.

und erhielt ihn so in schönen monoklinen Krystallen, deren Habitus mit jenem der Rohrzuckerkrystalle grosse Uebereinstimmung zeigte. Ihr Geschmack war rein süß und liessen sie sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben. Ihre wässrige Lösung reduciret alkalische Kupferlösungen in der Kälte nicht, und war ihr Verhalten auch in dieser Beziehung mit jenem des Rohrzuckers übereinstimmend. Bei dem Umstände jedoch, dass Zuckerarten aufgefunden sind, welche sich von dem Rohrzucker ausschliesslich nur durch das Rotationsvermögen unterscheiden, hielt ich es nicht für überflüssig, das Rotationsvermögen des Angelicazuckers zu bestimmen.

Zu den Bestimmungen, welche ebensowohl mit dem Wild'schen Polaristrobometer als auch mit einem verbesserten Mischlerlich'schen Apparate angestellt wurden, verwendete ich bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Zucker. Die Länge der Röhre betrug 2 Decimeter.

I. Versuch: 4,61 Grm. Zucker wurden in 100 C. C. Wasser gelöst.

Beobachtete Drehung + 6,75°.

$$\frac{6,75}{0,0461 \cdot 2} = 73,2^{\circ}$$

II. Versuch: 5,476 Grm. Zucker wurden in 100 C. C. Wasser gelöst.

Die beobachtete Drehung betrug + 8,00.

$$\frac{8}{0,05476 \cdot 2} = 73,04^{\circ}$$

Das in den Lehrbüchern angegebene specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers ist + 73,84°.

Nach diesen Versuchen kann der Angelicazucker unbedenklich als Rohrzucker bezeichnet werden.

Angelica harz.

Jenes braune Harz, welches sich ausscheidet, wenn man die wässrige Lösung des Angelicabalsams eindampft und mit Alcohol versetzt, ist spröde und leicht zerreiblich. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, welches man mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert hat, kann es gereinigt werden.

Nach den von Hlasiwetz und seinen Schülern bei der Untersuchung von verschiedenen Harzen erlangten Resultaten erschien es nicht ohne Interesse, das Angelicaharz nach der von

Hlasiwetz¹⁾ in die Wissenschaft eingeführten Methode mit schmelzendem Aetzkali zu behandeln.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich in einer geräumigen Silberschale 250 Grm. Aetzkali mit wenig Wasser bis zur Lösung, und gab alsdann in kleinen Portionen 50 Grm. des fein zerriebenen Harzes hinzu. Der Inhalt der Schale fing alsbald an heftig zu schäumen unter Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe. Nach längerem Erhitzen entstand eine homogene Masse, das Ganze sinterte zusammen, und nun gab eine kleine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, keine Fällung mehr. Die Operation wurde hierauf unterbrochen, die Silberschale durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, der Inhalt in etwa 1 Liter Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dabei entwickelte sich ein starker Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, worunter Essigsäure und Buttersäure durch ihren Geruch deutlich hervortraten. Die Flüssigkeit wurde von geringen Mengen eines sich abscheidenden harzigen Körpers und dem grossentheils auskristallirirenden Kaliumsulfat abfiltrirt, und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis sich dieser nicht mehr bemerkbar färkte. Von den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten wurde der Aether abdestillirt, und so ein Rückstand erhalten, welcher eine braune, schmierige, stechend nach flüchtigen Fettsäuren riechende Masse darstellte. Dieselbe wurde mit etwas Wasser versetzt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung gefällt. Es entstand ein grauweisser Niederschlag; derselbe wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Schwefelblei abfiltrirt, und das Filtrat im Wasserbade bis zur Syrupusconsistenz eingedampft, worauf nach längerem Stehen Alles zu einem bräunlich gefärbten Krystallbrei erstarrte. Die anhängende Mutterlauge wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernt, und nach dem Trocknen die Krystallmasse zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen. Das Sublimat bestand aus farblosen strahligen Krystallen, welche stark süß schmeckten, und alle Reactionen des Resorcins gaben. Eisenchlorid färkte ihre wässerige Lösung violett. Silversalpeterlösung wurde beim Erwärmten reducirt. Einige Kryställchen mit Phtalsäure und Schwefelsäure in einer Proberöhre zum Kochen erhitzt, gaben mit viel Wasser verdünnt, und hierauf mit Kali versetzt, eine

1) Ann. Ch. u. Ph. CXXXIV. 265.

Lösung, welche bei reflectirtem Lichte prachtvoll grüne Fluorescenz zeigte (Baeyer'sche Resorcinprobe). Einige Krystalle auf einem Uhrschälchen in Aether gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt war, versetzt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferten alsbald die characteristischen rothen Krystalle des Diazo resorcin's, welche sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe lösten. (Weselsky's Reaction). Nach diesen Reactionen, welche an Schärfe nichts zu wünschen übrig lassen, waren die Krystalle unzweifelhaft Resorcin. Von der Ausführung einer Elementaranalyse habe ich daher Umgang genommen. Der durch Bleizuckerlösung entstandene Niederschlag wurde in heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, und so eine noch ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit erhalten. Um dieselbe zu entfärbten, tröpfelte ich so lange Bleizuckerlösung unter fortwährendem Umrühren hinzu, bis der anfangs wieder verschwindende Niederschlag bleibend wurde. Das Filtrat wurde wieder entbleitet, und die nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis nunmehr schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit im luftverdünntem Raume verdunstet. Es hinterblieb eine geringe Menge schwach gefärbter nadelförmiger Krystalle. Ihre wässrige Lösung reagirte sauer und wurde durch Eisenchlorid dunkelblaugrün gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Natriumcarbonat in ein tiefes Roth überging. Salpetersaures Silber gab in der Kälte keine Fällung; beim Erwärmen und auf Zusatz von etwas Ammoniak trat aber sofort Reduction ein. Aus diesen Reactionen geht hervor, dass die im Bleiniederschlage enthaltene Säure als Protocatechusäure anzusprechen ist.

Das Angelicaharz liefert demnach beim Schmelzen mit Aetzkali: Resorcin, Protocatechusäure und flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Essigsäure.

Schliesslich erwähne ich, dass ich bei der Verarbeitung der Angelicawurzel ansehnliche Mengen von Angelicasäure dargestellt habe.

III. Otto Lietzenmayer: Zur Darstellung des Glycols.

Die von dem Entdecker des Glycols angegebene Methode seiner Darstellung leidet, wie den Chemikern, die sie in Anwendung zogen, bekannt ist, an mancherlei Uebelständen, und liefert eine wenig befriedigende Ausbeute. Bessere Resultate giebt das Verfahren von Atkinson, aber auch dieses ist nicht so vortheilhaft, dass sich nicht der Wunsch nach einem bequemeren und ergiebigeren geltend machen sollte. Die in neuerer Zeit von Demole¹⁾ und von Zeller und Hüfner²⁾ beschriebenen neuen Darstellungsweisen dieses interessanten Körpers nahmen daher die Aufmerksamkeit der Chemiker lebhaft in Anspruch. Bald nach der Veröffentlichung derselben forderte mich Herr Prof. v. Gorup-Besanez auf, sie zu prüfen und halte ich es, obgleich das auch von anderer Seite bereits geschehen ist, nicht für überflüssig, meine Erfahrungen über diese Methoden in Nachstehendem mitzutheilen.

Bei der Prüfung der Methode von Demole wurde genau nach seiner Angabe verfahren, namentlich auch seine Berichtigung bezüglich der Stärke des anzuwendenden Alcohols berücksichtigt.

195 Grm. Aethylenbromid, 102 Grm. krystallisiertes Kaliumacetat (gleiche Moleküle) und 200 Grm. Alcohol von 92° (Tralles) wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 18 St. lang gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge Bromkalium, mit einer kleinen Menge noch unzersetzten Kaliumacetats aus. Von den abgeschiedenen Krystallen abfiltrirt, wurde die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe kam bei etwa 80° ins Kochen, und ging von 80 bis 100° eine alcoholische Lösung von Aethylenbromid und etwas Essigäther über. Das zwischen 110° und 120° Uebergehende enthielt freie Essigsäure; dann stieg das Thermometer rasch auf 180° und es destillirte nun bis 184° eine reichliche Menge von Glycolmonacetat. Bei 190° war Alles übergegangen, und es konnte nicht die Spur von Glycol nachgewiesen werden. Aus der zuerst übergegangenen alcoholischen Lösung von Aethylenbromid konnte ich 85 Grm. des letzteren

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII. 642. 1567.

2) Jonrn. f. pr., Ch. N. F. Bd. X. 268. 270. Bd. XI. 229.

wieder abscheiden, während ich ausserdem nach wiederholter Destillation aus dem bei 180—184° Uebergehenden 42 Grm. reines Glycolmonacetat gewann.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass Herr Demole in seiner Berichtigung¹⁾ einen Alcohol nicht von 91 Volum- sondern von Gewichtsprozenten gemeint hatte, und dadurch das negative Ergebniss des ersten Versuchs veranlasst sein konnte, so wurde ein zweiter Versuch angestellt.

97,5 Grm. Aethylenbromid vom constanten Siedepunct 129° (dasselbe, welches beim ersten Versuche angewendet wurde), 51 Grm. krystallisiertes trockenes Kaliumacetat und 100 Grm. Alcohol von 91 Gewichtsprozenten wurden 24 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet war, fand sich diesmal alles Kaliumacetat in Bromkalium umgewandelt. Die Erscheinungen bei der Destillation waren aber die gleichen, wie im ersten Versuche. Bei 85 bis 100° ging Alcohol, Aethylenbromid und etwas Essigäther über, bei 100 bis 120° vorzugsweise Essigäther, dann stieg das Thermometer rasch auf 185° und es destillirte bei langsamem Steigen der Quecksilbersäule auf 185° Glycolmonacetat. Bei 190° war Alles übergegangen, und es hatte sich auch diesmal, obgleich länger und heftig gekocht wurde, und alles Kaliumacetat umgesetzt war, keine Spur von Glycol gebildet. Aus dem Destillate konnten nahezu die Hälfte, nämlich 42 Grm. reinen Aethylenbromides wieder gewonnen werden, während die Ausbeute an Glycolmonacetat 20 Grm. betrug.

Obgleich ich genau nach den Angaben von Demole arbeitete, gelang es mir ebensowenig wie Zeller, und Griffith Abbott in Kolbe's Laboratorium, nach dem Demole'schen Verfahren Glycol zu erhalten.

Günstigere Ergebnisse lieferte die Zeller-Hüfner'sche Methode. Es wurden, um den Einfluss der Menge des Wassersatzes kennen zu lernen, vier Versuche angestellt.

I. Versuch. 100 Grm. reines Aethylenbromid, und 75 Grm. Kaliumcarbonat (gleiche Molec.) wurden mit 150 Grm. Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler 14 Stunden lang im Sieden erhalten; nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von der abgeschiedenen Salzmasse, theils aus Bromkalium, theils

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII. 1567.

aus unverändertem Kaliumcarbonat bestehend, durch das Filter getrennt, das Salzgemenge auf dem Filter mit wasserfreiem Alcohol nachgewaschen, und die vereinigten Filtrate der fractionirten Destillation unterworfen. Diese lieferte gegen 50 Grm. unverändertes Aethylenbromid wieder, ausserdem aber 9 bis 10 Grm. reines bei 194—195° siedendes Glycol.

II. Versuch. 100 Grm. Aethylenbromid und 80 Grm. Kaliumcarbonat wurden mit nur 60 Grm. Wasser wie oben behandelt. Das Destillat enthielt 90 Grm. unverändertes Aethylenbromid, und nur Spuren von Glycol.

III. Versuch. In je zwei starke Glasröhren wurden je 20 Grm. Aethylenbromid, 16 Grm. Kaliumcarbonat und 12 Grm. Wasser eingeschmolzen, und die Röhren hierauf 12 St. lang auf 130° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren, bei welchem sich nicht der geringste Druck bemerklich machte, zeigte sich die Mischung völlig unverändert. Bei der Destillation erhielt ich alles Aethylenbromid unverändert wieder, und es hatte sich Glycol nicht gebildet.

IV. Versuch. Da die beiden vorhergehenden Versuche kein Glycol, dagegen eine dem angewendeten Aethylenbromid ziemlich entsprechende Menge desselben bei der Destillation wieder geliefert hatten, während der Unterschied der Versuchsbedingungen nur auf den verschiedenen Mengen des zugesetzten Wassers beruhte, steigerte ich nun die Menge des letzteren. 50 Grm. Aethylenbromid wurden diesmal mit 40 Grm. Kaliumcarbonat und 160 Grm. Wasser 18 St. lang gekocht. Nach dieser Zeit war alles Aethylenbromid bis auf einen Rest von 5 Grm. verschwunden. Durch fractionirte Destillation erhielt ich in diesem Versuche gegen 8 Grm. reines Glycol, während der Rückstand aus nur ganz wenig Kaliumcarbonat und aus Bromkalium bestand. Der Theorie nach sollte nun freilich eine Ausbeute von $\frac{1}{3}$ des angewendeten Aethylenbromides erwartet werden; bedenkt man aber, dass ein nicht unbeträchtlicher Verlust theils durch das lange Kochen, theils durch die Destillation selbst unvermeidlich ist, der sich namentlich bei kleinen Mengen geltend machen muss, so ist die Ausbeute immerhin als eine befriedigende zu bezeichnen.

Es bestätigen demnach auch diese Versuche (was unterdessen von Zeller und Hüfner näher erläutert wurde), dass das Gelingen der Reaction wesentlich von dem richtigen Was-

serzusätze abhängig ist, und dürfte unter dieser Voraussetzung diese Methode wegen ihrer Einfachheit und der relativ reichlichen Ausbeute vor den älteren Methoden den Vorzug besitzen.

Entwicklung von Kohlensäure konnte, wie ich erwähnen zu sollen glaube, in keinem der angestellten Versuche beobachtet werden. Das während des Kochens sich entwickelnde Gas trübte Kalkwasser nicht im Geringsten.

Herr Prof. Rosenthal sprach:

Ueber die Summation aufeinander folgender sensibler Eindrücke im Rückenmark.

In meiner Mittheilung vom 10. Mai 1875 habe ich unter Nr. 18 angeführt, dass Reize, welche an sich unwirksam sind, bei häufiger Aufeinanderfolge Reflexe auslösen können. Bei genauerer Untersuchung des Gegenstands habe ich gefunden, dass schon 3 Reize in der Secunde ausreichen, um diese Summation zu geben, und dass die Wirkungen solcher Reize mit einander zu einer continuirlichen Wirkung verschmelzen, während 2 Reize in der Secunde noch ganz unvermittelt jeder für sich wirken. Steigt die Zahl der Reize bis auf 16, so nimmt die Wirkung zu, doch ist die Steigerung von 8 Reizen zu 16 Reizen schon sehr gering. Mehr als 16 Reize, bis zu 32 in der Secunde wirken nicht merklich anders als 16 Reize. Namentlich war es mir nicht möglich, bei einer bestimmten Häufigkeit der Reize ein Maximum der Wirkung zu beobachten. Der von mir angewandte Apparat war der Art eingerichtet, dass die einzelnen aufeinander folgenden Reize (Inductionsstösse) einander möglichst gleich waren.

Derselbe zeigte ein Klinkerfues'sches Hygrometer vor und demonstrierte einige Anwendungen der Patent-Wursthülsen von Pergamentpapier zu physikalischen und physiologischen Versuchen.

Herr Professor Selenka

machte folgende Mittheilung:

Zur Entwicklung von *Holothuria tubulosa*,
ein Beitrag zur Keimblättertheorie.

Geschlechtsreife Individuen von *Hol. tubulosa* kann man sich an der italienischen und südfranzösischen Küste zu jeder

Jahreszeit verschaffen. Ich selbst fand von Februar bis October durchschnittlich unter je 10 bis 40 Thieren eines mit ganz reifen Geschlechtsproducten, während aus älteren Mittheilungen hervorgeht, dass auch von November bis Januar fortpflanzungsreife Thiere vorkommen. In den Monaten August und September scheint aber die Productivität am grössten zu sein. Die Farbe der strotzend gefüllten weiblichen Geschlechtsschlüche ist dunkel morgenroth, die der männlichen weiss.

Behufs künstlicher Befruchtung kann man die reifen männlichen und weiblichen Geschlechtsschlüche aufschneiden und in Seewasser ausspülen; jedoch erhält man bei diesem Verfahren nur eine geringe Zahl von befruchteten Eiern die obendrein, trotz aller Ventilationsvorrichtungen, bald zu Grunde gehen mitsamt den leicht sich zersetzenden nicht befruchteten Eiern; nur die ersten Fruchtungsstadien können so beobachtet werden. Empfehlenswerther ist die folgende, nach manchen Fehlversuchen erprobte Operation.

Die Deckelöffnung einer sehr grossen Kiste wurde mit einem ziemlich feinmaschigen Netze überspannt, in dessen Mitte ein handgrosses Loch geschnitten ward. Nachdem diese Kiste mit einigen grossen Steinen beschwert war, wurde sie an einer seichten, nur anderthalb Meter tiefen Stelle nahe der Küste in's Meer versenkt; im Laufe von 8 Tagen konnten an 150 grosse Exemplare von *Hol. tubulosa* eingefangen und durch die erwähnte Oeffnung des Netzes geschoben werden. Vom Kahne aus wurde täglich mehrere Male auf gut Glück mittels eines langen, acht Millimeter weiten Blechrohres ein Theil des Bodensatzes heraufgeholt; in letzterem fanden sich zwei Mal frisch gelegte befruchtete Eier, welche sofort ausgesucht und in kleine, 10—20 Centimeter hohe, einige grüne Algen oder Florideen (*Ulva*, *Cladophora*, *Hypnea*) enthaltende, fest verschliessbare Gläser gebracht werden mussten. In dergleichen, dem Tageslichte ausgesetzten, zu zwei Dritteln mit Seewasser gefüllten Aquarien vollzog sich die Entwicklung vollkommen normal.

Oefters war es wünschenswerth, die histologischen und Gestalt-Veränderungen eines und desselben Individuum mehrere Tage lang zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurden einzelne Eier oder Larven in kleine Miniaturaquarien gebracht von folgender Gestalt. Von einem kleinen, dickwandigen Glastrichter von ungefähr 30 Millimeter weiter Oeffnung wird ein konischer, 5 bis 10 Millimeter hoher Ring abgeschnitten und, nachdem die

freien Ränder plan geschliffen, mit dem weiteren Rande auf einen Objectträger gekittet. Der Boden dieser „feuchten Kammer“ wird mit etwas Seewasser bedeckt und diesem einige Seeargen zugefügt. Nachdem der freie Trichterrand der feuchten Kammer mit Oel oder flüssigem Paraffin bestrichen ist, kann mittels eines Deckgläschens, in dessen Mitte ein hangender Tropfen mit der Larve sich befindet, ein hermetischer Verschluss hergestellt werden. Setzt man solche Miniaturaquarien nur dem Tageslichte aus, so geht die Entwicklung der Larve mehrere Tage lang ganz normal vor sich, da das Wasser nicht verdunsten kann und die von der Larve erzeugte Kohlensäure stets durch den Sauerstoff ersetzt wird, den die Algen am Boden der feuchten Kammer abscheiden. Seit anderthalb Jahren bediene ich mich dieser Kammern mit vielem Vortheile: sie sind leicht handhabbar, gestatten einen hermetischen Verschluss, können leicht gereinigt werden, sind billig herzustellen und nicht leicht zerbrechlich; außerdem gestatten sie allermeist noch die Anwendung von den gewöhnlichen Immersionssystemen, vorausgesetzt, dass der hangende Tropfen auf dem gut gereinigten Deckgläschchen genügend ausgebreitet wurde, so dass der zu beobachtende Gegenstand sich nicht zu weit vom Deckgläschchen entfernen kann. In manchen Fällen thut man jedoch wohl, den Tropfen auch nicht allzuklein zu nehmen, damit die Larve ihre natürlichen Bewegungen ungestört ausführen könne.

An künstlich befruchteten Eiern konnten einerseits die Zeitbestimmungen der in Gefangenschaft beobachteten Individuen festgestellt, andererseits an einigen pelagisch gefischten Larven die Normalität ihrer Entwicklung constatirt werden.

Die **Furchung** ist anfangs eine scheinbar regelmässige; 16 Stunden nach der Befruchtung ist sie vollendet. Die Blastula besteht dann aus etwa 200 Zellen, welche eine ziemlich kleine Furchungshöhle umschließen. Besitzen jetzt nur vereinzelte Blastodermzellen einen langen Geisselfaden, so zeigt sich 4 Stunden später die ganze Blastula bewimpert, und alsbald wird die Follikelhaut zerrissen und abgeworfen. 22 Stunden nach der Befruchtung treten einige wenige Zellen des Blastoderms aus einer sehr wenig verdickten Stelle desselben (dem späteren Entoderm) aus in die Furchenhöhle: sie sind die ausschliesslichen Bildungsheerde des Mesoderms, indem sie sich auf Kosten des Eiweisses der Furchungshöhle (Gallertkern) ernähren und theilen, um in Gestalt von Wanderzellen mittels ihrer lan-

gen, ziemlich beweglichen Pseudopodien umherzukriechen und endlich den Muskelbeleg des Ektoderms und des später sich einstülpenden Entoderms (Urdarm) zu bilden. Ich kann mich demnach *Metschnikoff's*¹⁾ Angabe, welcher diese Zellen „Cutiszellen“ nennt, nicht anschliessen, und muss ebenso meine frühere, die Entwicklung von *Cucumaria dololum* betreffende Mittheilung, angesichts einer wiederholten embryologischen Untersuchung dieser Art, zurücknehmen und in gleicher Weise deuten.

Zweiundzwanzig Stunden nach der Befruchtung beginnt die Einstülpung des Blastoderms, und zwar an derjenigen, etwa 30 Zellen umfassenden Stelle, an welcher die Mesodermzellen (der „Mesodermkeim“) aus der Reihe ihrer Genossen herausstraten in die Furchungshöhle. Der Ort der beginnenden Einstülpung wird zum hinteren Körperpole und After, der eingestülpte Theil, welcher unter gleichzeitiger Vergrösserung der Gastrula eine bedeutende Erweiterung der Furchungshöhle und eine Verdünnung des Ektoderms erfährt, zum Urdarm.

Sechsundzwanzig Stunden nach der Befruchtung beginnt die Gastrula sich in die Länge zu strecken, vier Stunden später ist sie schon um die Hälfte länger als breit, und die vierzig Stunden alte Larve weist schon die laterale Symmetrie an: der Rücken ist bucklig erhöht, die Bauchseite eingedrückt und die Geisseln sind bis auf die der rücklaufenden Wimperschnur und die des Entoderms verschwunden. Die Mesodermzellen bilden zu dieser Zeit eine zerstreut dem Ektoderm anlagernde aber noch nicht zusammenhängende Lage, ferner eine dem frei in die Furchungshöhle vorragenden, hohlen Entodermzapfen aufgelagerte dichte Masse; nur vereinzelte Mesodermzellen schwaben in dem nunmehr dünnflüssiger gewordenen „Gallertkern“, oder sind mittels ihrer Pseudopodien zwischen Ektoderm und Entoderm aufgehängt.

In der zweiundvierzigsten Stunde nach der Befruchtung erhält der Urdarm in der Mitte seiner Länge eine Einschnürung, und neun Stunden später hat sich von dem nunmehr kurz blinddarmförmigen, hinteren Theile des Urdarms (dem eigentlichen Darm, oder Hinterdarm) eine kugelförmige „*Vaso-*

¹⁾ Studien über die Entwicklung der Echinodermen und Nemertinen, in: *Mém. Acad. Imp. Sc. St. Pétersbourg.* VII^e Série. Tome XIV, Nr. 8.

peritonealblase“ vollständig abgeschnürt. Letztere rückt bald an die linke Seite des Hinterarms, welcher sich seinerseits rasch nach vorn verlängert, um sich in der 60sten Stunde nach der Befruchtung, mit einer von der Bauchseite nahe dem vorderen Körperpol entstehenden Einstülpung, dem Vorderdarm oder Munddarm, zu vereinigen.

Indem ich die weiteren Gestaltveränderungen der Larve hier übergehe, um sie gelegentlich zugleich mit einigen Abbildungen mitzutheilen, erwähne ich nur die Geschichte der Vaso-peritonealblase.

Bei der 69 Stunden alten Larve sieht man die langgestreckte Vaso-peritonealblase links neben dem Darme, durch einige Wanderzellen mit ihm und dem Ektoderm lose verbunden. Spärliche Geisseln erhalten die wenigen Blutkörperchen in zitternder Bewegung. Etwa in der Mitte ihrer Länge geht dorsalwärts ein dünner Kanal ab, der mit dem Wasserporus nach aussen mündet. Zwei Stunden später tritt im hinteren Drittel eine Einschnürung auf, und binnen einigen Stunden zerfällt die Vaso-peritonealblase in eine vordere „Gefäßblase“ oder „Wassergefäßblase“, und eine hintere „Peritonealblase“. Gegen Ende des vierten Tages zerfällt auch die Peritonealblase nachdem sie sich, dorsalwärts hinter dem Darm herum greifend, zu einem wurstförmigen Schlauch verlängert hatte, wieder in eine linke und rechte Peritonealblase, welche beiden erst später sich erweitern und endlich die Furchungshöhle verdrängen, ähnlich wie ich es bei Cucumaria dolium beobachten konnte.

Sitzung vom 10. Januar 1876.

Herr Prof. M. Noether

sprach:

Ueber die algebraischen Formen mit identisch verschwindender Hesse'scher Determinante.

In der vorigen Sitzung hat Hr. Gordan für den Hesse'schen Satz: „dass eine algebraische Form von r Variablen, deren Hesse'sche Determinante identisch verschwindet, sich linear in eine solche von weni-

ger als r Variablen transformiren lasse“, im Falle dreier Variablen einen Beweis gegeben *). Seitdem ist es Hrn. Gordan und mir in gemeinsamer Ueberlegung gelungen, durch Zusammenfassung verschiedener Methoden den Beweis des Hesse’schen Satzes für ternäre und quaternäre Formen auf einem einfacheren Wege zu führen.

Bei der Ausdehnung auf Formen von mehr Variablen aber hat sich Herrn Gordan ergeben, dass der Satz alsdann nicht mehr gilt. Ich erlaube mir, jenen Weg hier mitzutheilen.

1. Wenn die Hesse’sche Determinante einer Form

$$f(x_1, x_2, \dots, x_r)$$

identisch verschwindet, so besteht zwischen den Polaren dieser Form

$$f_1, f_2, \dots, f_r,$$

(wo $f_i = \frac{df}{dx_i}$) wenigstens eine in den f_i homogene Relation, identisch für alle Werthsysteme der x :

$$1) \quad \pi(f_1, f_2, \dots, f_r) = 0.$$

Man hat nur zu beweisen, dass diese Relation linear in der f_i ist. Setzt man also

$$2) \quad \frac{d\pi}{df_i} = \pi_i,$$

so sollen die Verhältnisse der π_i constant werden.

Es sei nun ϱ der grösste gemeinschaftliche Factor aller π_i , und wir setzen

$$3) \quad \pi_i = \varrho \xi_i,$$

wo die ξ_i Functionen der x ohne gemeinsamen Factor sind, die wir bezeichnen mit

$$3') \quad \xi_i = h_i(x).$$

2. Durch Differentiation von 1) ergibt sich die in allen x identische Gleichung:

$$\sum_i \pi_i \frac{df_i}{dx_k} = 0,$$

$$\text{oder } 4) \quad \sum_i \pi \frac{df_k}{dx_i} = 0,$$

d. h. die f_i sind, für φ gesetzt, Lösungen der partiellen Differentialgleichung

*) Gordan: Ueber einen Satz von Hesse. Sitzungsbericht der phys.-med. Soc. Erlangen vom 13. Dec. 1875.

$$\sum \frac{d\varphi}{dx_i} \pi_i = 0,$$

und ebenso sind die π_i , als Functionen der f_k , Lösungen derselben.

Von irgend einer Function φ , welche dieser Gleichung oder

$$5) \quad \sum \frac{d\varphi}{dx_i} \xi_i = 0$$

genügt, kann man aber beweisen, dass

$$\varphi(x + \lambda\xi) = \varphi(x) + \lambda \sum \frac{d\varphi}{dx_i} \xi_i + \frac{\lambda^2}{1.2} \sum \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k + \dots$$

unabhängig von λ ist.

Denn setzt man dann $\sum \frac{d\varphi}{dx_i} \pi_i$ an Stelle von φ in Gleichung 5), so ergibt sich wegen

$$\sum \frac{d\pi_i}{dx_k} \xi_k = 0 \text{ auch } \sum \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \pi_i \xi_k = 0, \text{ also}$$

$$\sum \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k = 0,$$

$$\text{ebenso } \sum \frac{d^3\varphi}{dx_i dx_k dx_l} \xi_i \xi_k \xi_l = 0 \text{ etc.}$$

Ist eine solche Function Φ ein Product zweier Formen:

$$\Phi(x) = \varphi(x) \cdot \psi(x),$$

so werden dann auch $\varphi(x + \lambda\xi)$ und $\psi(x + \lambda\xi)$ von λ unabhängig und man hat:

$$\sum \frac{d\varphi}{dx_i} \xi_i = 0, \sum \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k = 0, \dots, \sum \frac{d\psi}{dx_i} \xi_i = 0,$$

$$\sum \frac{d^2\psi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k = 0, \dots$$

Insbesondere hat man daher diese Eigenschaft für alle Faktoren von f , von f_i und von π_i , so z. B.

$$6) \quad h_i(x + \lambda\xi) = h_i(x) = \xi_i,$$

woraus

$$7) \quad h_i(\xi) = 0.$$

3. Diese Gleichung 6) genügt schon zum Beweise unseres Satzes bei ternären Formen. Denn wären die ξ noch Functionen der x , so müssten sie nach 7) in einfacher unendlicher Zahl vorhanden sein, und die drei Functionen $h_i(x)$ müssten nach

7) einen diesen sämmtlichen Werthsystemen ξ entsprechenden Factor gemein haben, was der Annahme in 1. widerspricht.

4. Um auch die quaternären Formen zu erledigen, hat man nur die Gleichungen 6) näher zu betrachten. Zu irgend einem Werthsystem der x liefern dieselben im Allgemeinen ein Werthsystem der ξ , zu welchem aber umgekehrt wenigstens einfache unendlich viele Werthsysteme der x von der Form $x + \lambda\xi$, gehören. Im Raume bilden diese Werthsysteme eine Gerade (ξx) durch den Punkt ξ , und sämmtliche Gerade dieser Art schneiden irgend eine der Flächen Φ (vgl. 2.) nur im zugehörigen Punkte ξ . Sobald eine solche Gerade noch einen weiteren Punkt mit einer Φ gemein hat, gehört sie ihr ganz an. Eine Gerade (ξx), welche auf allen $h_i = 0$ liegt, sei als Gerade G_ξ bezeichnet.

Im Besondern kann es auch eintreten, dass zu einem Punkt x mehr als ein Punkt ξ gehört. Für diesen Punkt x müssen dann die sämmtlichen $h_i(x) = 0$ sein. Unter diesen Punkten x können auch die Punkte ξ selbst, für welche 7) besteht, enthalten sein.

5. Nach 7) können die ξ nur in einfacher unendlicher Zahl vorhanden sein, wenn sie Functionen der x wären. Denn bei zweifach unendlicher Zahl würden die vier Functionen $h_i(x)$ einen Factor gemein haben müssen, der in 1. gemachten Annahme entgegen.

Wenn nun die ξ in der Zahl ∞^1 existiren, so müssen zu jedem ξ im Allgemeinen unendlich viele Gerade (ξx) durch ξ gehören (vgl. 4.), welche einen Kegel K_ξ bilden werden. Zwei solche Kegel K_ξ' und K_ξ'' schneiden sich in einer Curve, deren Punkte p sämmtlich zwei verschiedenen ξ angehören. Für diese Punkte p verschwinden also, nach 4), die sämmtlichen $h_i(x)$, und die Geraden ($p\xi'$) und ($p\xi''$) müssen auf allen h_i liegen, oder sind Gerade $G_{\xi'}$ bez. $G_{\xi''}$. Nun kann die Anzahl dieser Geraden $G_{\xi'}$ und $G_{\xi''}$ nur eine endliche sein, wenn die $h_i(x)$ keinen Factor gemein haben sollen. Daher müssen sich die ∞^1 Punkte p des Schnittes von K_ξ' und K_ξ'' auf endlich viele Gerade G_ξ' vertheilen, welche ausser durch ξ' auch noch durch ξ'' gehen müssen, und ebenso auf Gerade $G_{\xi''}$ durch ξ' , oder die Verbindungsline $\xi'\xi''$ ist selbst eine Gerade G_ξ . — Dasselbe

gilt für alle Sehnen der Curve der ξ ; auch die Zahl dieser Sehnen G_ξ muss endlich sein, d. h. die ξ bilden selbst eine Gerade.

6. Seien jetzt ξ' und ξ'' zwei feste Punkte dieser Geraden, also ξ von der Form:

$$\xi = \xi' + \lambda \xi''.$$

Die Gleichung

$$\sum_i \frac{df}{dx_i} \xi_i \equiv \sum_i \frac{df}{dx_i} (\xi'_i + \lambda \xi''_i) = 0$$

gilt, wenn ξ gegeben ist, für die ∞^2 zu ξ gehörigen Werthsysteme der x . Für dieselben gilt dann auch noch die durch Differenziation nach ξ oder λ daraus folgende Gleichung:

$$8) \quad \sum_{ik} \frac{d^2f}{dx_i dx_k} (\xi'_i + \lambda \xi''_i) \frac{dx_k}{d\lambda} + \sum_i \frac{df}{dx_i} \xi''_i = 0.$$

Aber nach 4) hat man für dieselben Werthsysteme auch

$$\sum_i \frac{df_k}{dx_i} (\xi'_i + \lambda \xi''_i) = 0$$

$$\text{d. h. } \sum_i \frac{d^2f}{dx_i dx_k} (\xi'_i + \lambda \xi''_i) = 0,$$

also nach 8):

$$\sum_i \frac{df}{dx_i} \xi''_i = 0.$$

Daher verschwindet dieser Ausdruck für die zu irgend einem ξ gehörigen Werthsysteme x oder die Relation

$$\sum_i f_i \xi_i = 0$$

ist, wenn man ξ constant lässt, identisch für alle x , q. e. d.

Da dieser Beweisgang auch bei dem Verschwinden von Unterdeterminanten der Hesse'schen Determinante Δ von f unverändert bestehen bleibt, so lässt sich aus demselben direct schliessen, dass eine, zwei oder drei von einander unabhängige lineare Relationen zwischen den Polaren von f existiren werden, je nachdem nur Δ , oder auch sämmtliche erste, oder endlich sämmtliche zweite Unterdeterminanten von Δ identisch verschwinden.

7. Um zu zeigen, dass der Satz für Formen von mehr als vier Variablen nicht mehr gilt, möge es hier genügen, auf ein einfaches Beispiel hinzuweisen. Seien A, B, C binäre

Formen μ^{ter} Ordnung ($\mu > 1$) von x_1, x_2 , zwischen denen keine lineare Relation besteht. Alsdann hat die Function

$$x_3A + x_4B + x_5C$$

die Eigenschaft, dass ihre Determinante identisch verschwindet, ohne dass zwischen ihren Polaren eine lineare Relation existiren kann.

Hierauf trug vor

Herr Prof. E. Lommel:

Ueber die Interferenz des gebogenen Lichtes.

Dritte Mittheilung¹⁾.

VIII.

Im vorhergehenden Abschnitt (VII.) wurde gezeigt, dass Ringe entstehen, wenn vor einem bestäubten Metallspiegel eine reine durchsichtige Glasplatte aufgestellt ist, und zwar durch Interferenz zweier Strahlensysteme, welche zweimal am Spiegel und einmal an der Glasplatte reflectirt wurden und von denen das eine vor, das andere nach seiner Reflexion an der Glasplatte durch die den Spiegel bedeckende Staubschicht gebogen worden ist.

Bringen wir jetzt wiederum, wie bereits in II. und VI. geschehen ist, eine auf der einen Seite (etwa mit Lycopodiumsporen) bestäubte durchsichtige Glasplatte vor einen blanken Metallspiegel, und zwar so, dass die bestäubte Fläche dem Spiegel zugewendet ist, so sehen wir vor Allem das in den genannten Abschnitten bereits hinlänglich besprochene Ringsystem, welches den einmal am Spiegel reflectirten Strahlen seine Entstehung verdankt. Ausserdem haben wir es aber auch hier mit den im vorigen Abschnitt namhaft gemachten drei Lichtantheilen zu thun, von denen derjenige Anteil, welcher von der Glasplatte wieder gegen den Spiegel reflectirt wird und nach nochmaliger Reflexion an letzterem ins Beobachtungsfernrohr gelangt, ebenfalls zu einem Ringsystem Anlass gibt.

Steht die bestäubte Platte zum Spiegel parallel, so wird das neue Ringsystem von dem obigen, mit dem es gleiche Durchmesser hat, gedeckt, und kann daher nicht gesehen werden. Um

1) Vgl. die Sitzungsber. vom 12. Juli und 8. November 1875.

es gesondert zu beobachten, dreht man die bestäubte Platte ein wenig um eine verticale Axe, so dass der Lichtpunkt, welcher den zweimal am Spiegel reflectirten Strahlen entspricht, seitlich von demjenigen erscheint, welcher von dem einmal reflektirten Lichte herrührt. Nun folgt man mit dem Beobachtungsfernrohr, bis das Fadenkreuz mit jenem Lichtpunkt zusammenfällt, und kann es jetzt durch eine geringe Drehung des Spectrometertischchens leicht dahin bringen, dass die Ringe welche diesem Lichtpunkt zugehören, zu ihm concentrisch sind. Durch Beobachtung des gespiegelten Fadenkreuzes überzeugt man sich, dass in diesem Falle der Spiegel zur Fernrohraxe senkrecht steht. Hat man der Staubplatte eine so geringe Drehung ertheilt, dass noch beide Lichtpunkte im Gesichtsfeld sind, so sieht man jetzt gleichzeitig zwei von einander unabhängige Ringsysteme, nämlich das längstbekannte vom einmal reflectirten Licht herrührende, welches aber bei der jetzigen Stellung zu seinem Lichtpunkte nicht mehr concentrisch ist, und das weit lichtschwächere neue, welches den zweiten Lichtpunkt concentrisch umgibt. Indem man die Drehung der bestäubten Platte fortsetzt, und mit dem Fernrohr und dem Spectrometertischchen nachrückt, kann man dieses Ringsystem verfolgen, bis die Platte mit dem Spiegel einen beträchtlichen Winkel bildet.

Wir bezeichnen von nun an das längstbekannte Ringsystem als primäres, das soeben besprochene als secundäres Ringsystem erster Art, und das im vorigen Abschnitt (VII.) beschriebene als secundäres Ringsystem zweiter Art.

Die Theorie der secundären Ringsysteme unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen des primären. Bei dem Ringsystem erster Art sind die von der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirten Strahlen als einfallende zu betrachten; indem sie theils beim Hin-, theils beim Rückweg durch die Staubschicht gebeugt werden, erzeugen sie ein Ringsystem, dessen Mittelpunkt auf der Normale des Spiegels liegt, und dessen Durchmesser in bekannter Weise durch den mittleren Abstand der Staubtheilchen vom Spiegel bedingt sind.

Bei dem secundären Ringsystem zweiter Art übernehmen die vom staubbedeckten Spiegel einmal reflectirten Strahlen die Rolle der einfallenden Strahlen, während die Glasplatte als spiegelnde Fläche wirkt. Es würde nun zunächst ein Ringsystem entstehen, das seinen Mittelpunkt auf der Normale der Glasplatte hat, und welches für ein hinter dem Spiegel befindliches

Auge, wenn dieser durchsichtig wäre, sichtbar sein müsste. Die Strahlen, welche zur Bildung dieser Ringe zusammenwirken, werden aber von dem Spiegel nach vorn ins Fernrohr reflectirt; man sieht daher durch letzteres ein Ringsystem, dessen Mittelpunkt auf derjenigen Richtung liegt, welche die Normale der Glasplatte annehmen würde, wenn sie gleich einem Lichtstrahl vom Spiegel reflectirt würde. Die Ringe werden daher zu ihrem Lichtpunkt concentrisch, wenn das vom Spiegel zweimal reflectirte Licht die genannte Richtung einschlägt, d. h. wenn die von der Glasplatte gegen den Spiegel gehenden Strahlen zur Glasplatte senkrecht stehen¹⁾). Die Durchmesser der Ringe entsprechen auch hier der mittleren Entfernung der den Spiegel bedeckenden Staubtheilchen von der Glasplatte.

Versieht man sowohl den Spiegel als die Glasplatte mit einer Staubschicht, so erhält man außer dem primären noch die beiden secundären Ringsysteme, von welchen jenes an den einmal, die beiden letzteren an den zweimal reflectirten Lichtpunkt gebunden sind. Das primäre und das erste secundäre Ringsystem haben ihren gemeinsamen Mittelpunkt auf der Normale des Spiegels, das zweite secundäre Ringsystem dagegen auf der reflectirten Normale der Glasplatte. Bildet die Platte mit dem Spiegel den Winkel α , so sind die Lichtpunkte um die Winkel-distanz 2α , die Mittelpunkte um α von einander entfernt. Dreht man das Spectrometertischchen sammt allen von ihm getragenen Platten, so bleiben die beiden Lichtpunkte fest an ihrer Stelle stehen, während die beiden Mittelpunkte, ihren Abstand α stets bewahrend, durch das Gesichtsfeld wandern. Indem man den ersten Mittelpunkt mit dem ersten und zweiten Lichtpunkt, sodann den zweiten Mittelpunkt mit dem zweiten Lichtpunkt zusammenfallen lässt, kann man nach der Reihe jedes der drei Ringgsysteme mit seinem Lichtpunkt concentrisch machen, jedoch nie zwei derselben gleichzeitig; nur wenn α gleich Null ist, werden alle drei Systeme concentrisch zu dem jetzt einzigen Lichtpunkt und decken sich vollständig. Obgleich das primäre und das erste secundäre Ringsystem denselben Mittelpunkt besitzen, so können dieselben doch ihrem Aussehen nach sehr von

1) Danach ist ein im vorigen Abschnitt (VII.) vorkommendes Versehen zu verbessern. Es muss nämlich S. 12 Zeile 15 von oben heissen: „weil die vom Spiegel einmal reflectirten Strahlen schief auf die Glasplatte treffen“; und Zeile 18: „senkrecht zur Glasplatte“ statt „senkrecht zum Spiegel“.

einander verschieden sein. Bringt man z. B. den ersten Mittelpunkt in den zweiten Lichtpunkt, so umgibt das erste secundäre Ringsystem denselben concentrisch, während das primäre System ein Bündel H e w e l l'scher Streifen bildet, von welchen der durch den ersten Lichtpunkt gehende farblose Streifen den Radius 2α hat und seine concave Seite dem zweiten Lichtpunkt zuwendet. Befindet sich dagegen der erste Mittelpunkt in der Mitte zwischen den beiden Lichtpunkten, so werden die beiden ersten Ringsysteme, abgesehen von der Lichtstärke, einander vollkommen gleich und decken sich, indem für beide der farblose Kreis den Radius α hat, während gleichzeitig das dritte System den zweiten Lichtpunkt concentrisch umschliesst. Es ist übrigens nicht nothwendig, die Wandelungen unserer Gruppe von drei Ringsystemen noch weiter ins Einzelne zu verfolgen, da das bisher Gesagte hinreicht, dieselben vollständig zu übersehen. —

Ein Umstand, welcher oben bei der Darstellung des secundären Ringsystems erster Art bereits erwähnt wurde, verdient noch besonders hervorgehoben zu werden. Damit dasselbe sich bilden könne, ist nämlich nöthig, dass die bestäubte Fläche der Glasplatte dem Spiegel zugewendet sei: wird die unbestäubte Fläche gegen den Spiegel gekehrt, so zeigt sich wohl das primäre, nicht aber das secundäre Ringsystem. Aus der Beugungstheorie erklärt sich diese Thatsache auf die einfachste Weise; im letzteren Falle gehen nämlich die von der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirten Strahlen gar nicht durch die Staubschicht, welche sich hinter der reflectirenden Fläche befindet, und erleiden daher auf dem Hinwege zum Spiegel keine Beugung; hiemit ist aber die Grundbedingung zur Bildung der Ringe weggefallen. Schon früher (VI.) wurde ein Versuch beschrieben, auf welchen das eben Gesagte gleichfalls Anwendung findet; das primäre Ringsystem kann nämlich erzeugt werden, indem man die in der Mitte des Spectrometertischchens aufgestellte Glasplatte, welche sonst nur das Licht des Collimators dem Spiegel zuzuführen hat, auf ihrer dem Spiegel zugewendeten Seite bestäubt, während eine Bestäubung der abgewendeten Seite wirkungslos bleibt. Aus denselben Gründen entsteht auch das secundäre Ringsystem zweiter Art nicht, wenn man den Spiegel durch eine auf ihrer Rückseite bestäubte durchsichtige Glasplatte ersetzt.

Die Diffusionstheorie vermag von diesen Thatsachen eine

gleich ungezwungene Erklärung nicht zu geben; dieselben sprechen also ebenfalls zu Gunsten der Beugungstheorie. —

Vom theoretischen Standpunkte aus unterliegt es keinem Zweifel, dass es auch Ringsysteme noch höherer Ordnung (tertiäre, quaternäre u. s. w.) geben muss; wegen ihrer sehr geringen Lichtstärke können dieselben jedoch nicht wahrgenommen werden.

IX.

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche führen unmittelbar zu einer Darstellung derartiger Ringsysteme in der Richtung der einfallenden Strahlen selbst, also bei gerader Durchsicht (à vision directe). Wir bringen nämlich jetzt das Fernrohr in die Richtung des Collimators, so dass der Lichtpunkt direct am Fadenkreuz gesehen wird, und stellen auf das Tischchen senkrecht auf den Weg der einfallenden Strahlen zwei durchsichtige planparallele Glasplatten, von welchen die dem Collimator nähere als erste, die dem Fernrohr nähere als zweite Platte bezeichnet werden soll. Die einander zugewendeten Flächen der Glasplatten nennen wir die inneren Flächen.

Bestäubt man nun die Innenseite der zweiten Platte, so sind die Bedingungen zur Entstehung des secundären Ringsystems erster Art gegeben; dasselbe entsteht nämlich durch die Strahlen, welche von der zweiten Platte gegen die erste und von dieser wieder ins Fernrohr reflectirt werden. Stehen die Platten zu einander parallel, so fällt der von beiden Strahlen herrührende Lichtpunkt mit dem direct gesehenen Lichtpunkt zusammen, und die Deutlichkeit der Ringe wird beeinträchtigt durch die grosse Helligkeit des gebeugten Lichtes, welches letzteren umgibt. Das Ringsystem tritt aber sehr schön hervor, wenn man die zweite Platte ein wenig um eine verticale Axe dreht, so dass der secundäre Lichtpunkt zur Seite des direct gesehenen zu liegen kommt; indem man alsdann das Fernrohr und das Tischchen in der oben bereits beschriebenen Weise nachdreht, kann man die Ringe leicht concentrisch zu ihrem Lichtpunkt machen und zwar tritt dieses ein, wenn die von der zweiten gegen die erste Platte reflectirten Strahlen auf letzterer senkrecht stehen. Dreht man die Platte weiter, so dass der secundäre Lichtpunkt sich immer weiter von dem primären entfernt, und rückt mit Fernrohr und

Tischchen entsprechend nach, so kann man das Ringsystem beliebig weit verfolgen.

Wird die erste Platte auf ihrer Innenseite bestäubt, so beobachtet man ebenso das secundäre Ringsystem zweiter Art, welches zu seinem Lichtpunkt concentrisch wird, wenn die einfal-lenden Strahlen zur zweiten Platte senkrecht stehen.

Werden die Innenseiten beider Platten bestäubt, so erhält man beide Ringsysteme, jedoch nie gleichzeitig zu ihrem Lichtpunkte concentrisch, ausser wenn die Platten parallel sind.

Ein primäres Ringsystem erscheint im gegenwärtigen Falle nicht. Dagegen treten noch zwei lichtschwächere secundäre Ringsysteme auf, welche durch Zusammenwirken der spiegelnden Aussenseite einer jeden Platte mit der ihr zugehörigen Staub-schicht entstehen, und deren Durchmesser in bekannter Weise von der Dicke der Platte und ihrem Brechungsverhältniss be-stimmt werden, während die Durchmesser der zuerst erwähnten Ringsysteme von der gegenseitigen Entfernung der Platten ab-hängen. Sind die Platten dünn im Verhältniss zu ihrer Entfern-ung, so werden die Durchmesser jener Ringe so beträchtlich, und die Ringe selbst so undeutlich, dass eine Störung der bei-den oben betrachteten Ringsysteme, mit welchen wir uns hier allein beschäftigen wollen, nicht eintreten kann.

Wenn nur eine oder auch beide Aussenflächen der Platten bestäubt sind, so erscheinen aus den bereits entwickelten Grün-den gar keine Ringe.

Obwohl diese Versuche nur eine Wiederholung in anderer Form der im vorigen Abschnitt beschriebenen sind, so dürfen sie doch ein besonderes Interesse in Anspruch nehmen, weil sie nach meiner Ansicht eine unerwartete Aufklärung geben über ein von Babinet beschriebenes Experiment, dessen Richtigkeit angezweifelt worden, und welches fast der Vergessenheit anheim-gefallen ist.

Babinet¹⁾ brachte nämlich eine durchsichtige Platte auf den Weg der convergirenden Strahlen, die zu dem Bildpunkte gingen, welchen eine Linse von einem jenseits befindlichen Lichtpunkt auf einem Schirme entwarf. Waren die beiden Flä-chen der Platte mit verdünnter Milch oder noch besser mit Dex-

1) Babinet, sur les couleurs de doubles surfaces à distance; Comptes rend. VII, p. 694. 1838. Pogg. Ann. XLVI, p. 472.

Billet, Traité d'optique physique, I, p. 155. „Anneaux de M. Babinet.“

trinfirniss getrübt, so erschien auf dem Schirm ein System farbiger Ringe, welche bei senkrechter Incidenz zum Bildpunkt concentrisch waren; wurde aber die Platte geneigt, so entstand ein farbloser Kreis, dessen Umfang beständig durch den Bildpunkt ging. Dieselbe Erscheinung zeigte sich, wenn die Platte oder vielmehr ihre beiden Flächen durch zwei gefirnisste Glimmerblättchen ersetzt wurde. Babinet erklärte die Erscheinung aus der Interferenz von Strahlen, welche bloss an der ersten, mit solchen, welche bloss an der zweiten Fläche zerstreut werden sind.

Man sieht, dass diese Erklärung mit dem Stokes'schen Princip im Widerspruch steht. Auch tritt Stokes¹⁾ ausdrücklich gegen die Möglichkeit auf, dass auf solche Weise Ringe entstehen könnten, jedoch ohne speciell auf Babinet's Abhandlung Bezug zu nehmen, welche ihm damals nicht bekannt gewesen zu sein scheint. In Verdet's¹⁾ trefflichen „Leçons d'optique physique“ wird sogar in Abrede gestellt, dass Babinet Ringe dieser Art wahrgenommen habe. „Wenn einige Physiker“, heisst es daselbst, „und unter anderen Babinet, unter solchen Umständen Farbenringe wahrgenommen haben, so liegt der Grund darin, dass sie die beiden Flächen der Platte, um ihnen ein beträchtliches Diffusionsvermögen zu verleihen, mit einem Staub aus regelmässigen und gleichen Körnchen, wie z. B. Lycopodiumpulver, bedeckt hatten, und dass alsdann Beugungerscheinungen entstanden, welche von den gegenwärtig betrachteten Erscheinungen völlig verschieden sind.“

Diese Kritik geht offenbar zu weit; es kann nicht angenommen werden, dass ein Physiker vom Range Babinet's gewöhnliche Beugungsringe mit der hier in Rede stehenden Erscheinung verwechselt haben sollte, um so weniger, als er in seiner Abhandlung die bei Neigung der Platte eintretenden für unsere Ringe so charakteristischen Wandlungen ausdrücklich beschreibt. Gleichwohl müssen die von Stokes und Verdet erhobenen Einwände, insofern sie sich gegen die von Babinet angenommene Erklärungsweise richten, als zutreffend anerkannt werden.

Interferenz gebeugten Lichts tritt zwar jedesmal ein, wenn von einem leuchtenden Punkt kommende Strahlen durch zwei beugende Schirme gehen; damit jedoch die Erscheinung nicht

1) Pogg. Ann. Ergänzungsband III, S. 582.

2) Verdet, Leçons d'optique physique, publiées par Levistal, I. p. 239.

chaotisch werde, sondern sich regelmässig ausgestalte, ist nothwendig, dass die beiden beugenden Schirme einander gleich seien; in diesem Erforderniss besteht eben vom Standpunkt unserer Theorie aus betrachtet das Stokes'sche Princip. Man kann diese Gleichheit wenigstens annähernd erreichen, indem man z. B. zwei gleiche Spalten hinter einander aufstellt, oder mit einer Nadel in zwei aufeinandergelegte Stanniolblätter Löcher sticht, oder zwei gleiche Gitter anwendet u. s. w. Am leichtesten und vollkommensten aber wird diese Gleichheit erzielt, wenn man als zweiten Schirm das Spiegelbild des ersten benutzt, d. h. wenn man, wie in unsren Versuchen geschehen ist, einen beliebigen beugenden Schirm oder eine getrübte oder bestäubte Fläche vor eine spiegelnde Fläche bringt. Dagegen halte ich es für unmöglich, zwei Trübungen oder Bestäubungen so vollkommen gleich herzustellen, wie es zur Entstehung von Ringen nach Babinet's Vorstellung erforderlich wäre.

Es ist mir in der That, trotz vielfacher objectiv und subjectiv angestellter Versuche, niemals gelungen, mittelst zweier bestäubter oder getrübter Flächen Ringe zu erhalten, welche der Babinet'schen Erklärungsweise entsprochen hätten. Wohl aber können diejenigen Ringe auftreten, welche ich oben beschrieben und als „secundäre“ bezeichnet habe.

Man darf daher mit Recht vermuthen, dass Babinet diese letzteren Ringes gesehen und sich bei seiner allerdings zunächst liegenden Theorie beruhigt habe, da dieselbe wenigstens qualitativ mit der Erscheinung übereinstimmte.

Hier erhebt sich jedoch eine neue Schwierigkeit; die beiden Flächen einer Glasplatte sind nämlich als Aussenflächen in dem oben erläuterten Sinne zu betrachten, und wir haben gezeigt, dass wenn die Aussenflächen bestäubt sind gar keine Ringe sich bilden. Mit einer bestäubten Glasplatte erhält man in der That die Ringe nicht.

Nun ist aber wohl zu beachten, dass Babinet seine Platten mit verdünnter Milch oder, mit noch besserem Erfolg, mit Dextrinfirniß geträubt hat. Die eingetrocknete Milch bildet auf der Glasplatte ein Häutchen mit glatter spiegelnder Oberfläche, in welches die beugenden Theilchen eingebettet sind. Ein aus der Glasplatte kommender und an der Oberfläche des Häutchens wieder in die Glasplatte hinein reflectirter Strahl geht daher in der That an diesen Theilchen vorbei und erleidet die zur

Entstehung der Ringe nothwendige Beugung. Aehnliches gilt von einer Firnißschicht.

Um die Richtigkeit dieser Ueberlegung darzuthun, behandelte ich eine Glasplatte in Ermangelung von Dextrinfirniß, welchen ich mir nicht verschaffen konnte, mit dem feinen Lack, womit die Photographen ihre Negativplatten zu überziehen pflegen. Um die Lackschicht herzustellen, wurde der flüssige Lack über die schiefgehaltene Platte gegossen. Die rasch trocknende Lackschicht zeigt unter dem Mikroskop betrachtet eine eigenthümlich regelmässige Structur. Man sieht nämlich parallel der Richtung, in welcher der Lack geflossen war, eine feine Streifung; zwischen je zwei dieser Streifen und senkrecht zu ihnen gewahrt man noch eine Menge viel feinerer und engerer Streifen; jene Streifen stellen gleichsam die Strömungslinien, diese die Wellen des fliessenden Lacks im erstarrten Zustande dar. Vermöge dieser Structur bringt die Lackschicht eine Beugungserscheinung hervor ähnlich derjenigen zweier gekreuzter ungleicher Gitter. Die gitterartige Beschaffenheit der beugenden Schicht hat aber zur nothwendigen Folge, dass die von ihr erzeugten Ringe den von einer unregelmässigen Trübung hervorgebrachten nicht ganz ähnlich, sondern durch unvollkommen ausgebildete Erscheinungen jener Art, welche wir im IV. Abschnitt kennen gelernt haben, alterirt sind.

Wird nun eine auf diese Weise einerseits lackierte Platte, wie in den oben beschriebenen Versuchen, einer reinen Glasplatte gegenübergestellt, so erzengt sie in der That solche Ringe auch dann, wenn ihre lackierte Fläche nach aussen gekehrt ist. Nur wenn die beiden Platten genau parallel waren, so dass der secundäre Lichtpunkt mit dem primären zusammenfiel, konnte das Ringsystem nicht wahrgenommen werden, weil es durch das sehr helle Beugungsbild, welches den letzteren umgibt, verdeckt wird. Ebenso und aus demselben Grunde vermochte ich auch keine Ringe wahrzunehmen bei Anwendung einer einzigen einerseits oder auf beiden Seiten lackirten planparallelen Glasplatte. Die Bedingungen zur Bildung der Ringe sind jedoch auch hier gegeben, und die Möglichkeit kann nicht geleugnet werden, dass sie auch in diesem Falle unter Umständen gesehen werden können.

Durch diese Versuche und in Anbetracht des Umstandes, dass wir niemals Ringe wahrnahmen konnten, welche der Babinet'schen Theorie entsprochen hätten, wird es mindestens

wahrscheinlich, dass auch die von Babinet gesehenen Ringe keine anderen waren, als diejenigen, welche oben als „secundäre“ bezeichnet worden sind.

Die Babinet'sche Theorie nämlich, welche aus den oben bereits angeführten Gründen beanstandet werden muss, führt zwar in Bezug auf den allgemeinen Habitus der Ringe zu demselben Resultat, wie die unsrige, hinsichtlich der Durchmesser aber weicht sie wesentlich von ihr ab. Nach Babinet's Theorie würde der Gangunterschied je zweier interferirenden Strahlen ausgedrückt sein durch die Formel

$$\delta = 2\mu d (\sin^2 \frac{1}{2} \varphi' - \sin^2 \frac{1}{2} r),$$

wo dieselben Bezeichnungen gebraucht sind wie in Abschnitt II. (d Entfernung der beiden Flächen, μ Brechungsverhältniss der ihren Zwischenraum ausfüllenden Substanz, r und φ' die Winkel, welche die directen und die gebeugten Strahlen innerhalb dieses Zwischenraums mit der Linie d bilden); nach unserer Theorie dagegen ergibt sich als Gangunterschied

$$\delta = 4\mu d (\sin^2 \frac{1}{2} \varphi' - \sin^2 \frac{1}{2} r).$$

Die Durchmesser der von uns beobachteten Ringe entsprechen nun durchaus der letzteren Formel, während sie nach Babinet, der übrigens, wie es scheint, keine Messungen angestellt hat, im Verhältniss von $\sqrt{2}:1$ grösser sein müssten.

Ein anderer wesentlicher Unterschied zwischen unserer Theorie und derjenigen Babinet's beruht darin, dass jene nur eine, diese aber zwei getrübte Flächen erfordert. —

Dann berichtete

Herr Professor Dr. Hilger

1. Ueber die Nachweisung von Mineral-Säuren im Essig.

Die stets noch vorkommenden Verfälschungen der Essigsorten des Handels mit Mineralsäuren, besonders Salzsäure und Schwefelsäure geben zu einer kritischen Bearbeitung der einzelnen in dieser Richtung vorgeschlagenen Methoden Veranlassung. —

Ist es einerseits immer noch die Nachweisung der Schwefelsäure im Essig mittelst Rohrzucker durch einen Verdampfungsprocess, welche wir als zuverlässig constatiren, so zeigten

andererseits diese Studien, dass auch unter mancherlei Unbrauchbarem, was die letzten Jahre gebracht haben, die Witz'sche Methode der Nachweisung von Salzsäure und Schwefelsäure im Essig mittelst Methylanilinviolett alle Beachtung verdient. Methylanilinviolett wird nämlich durch verdünnte oder concentrirte Salz- und Schwefelsäure grün oder blau, mit Uebergängen von blau zu grün gefärbt. Wenn auch die von Witz, (Annales de chim. et pharm. 1874) mitgetheilten Resultate nicht alle ihre Bestätigung fanden, so wurden doch als brauchbar und zuverlässig nachstehende Resultate gewonnen:

1. Methylanilinviolett wird von gewöhnlichem Speiseessig (3—4% Essig-Säure) nicht in der Farbe geändert.

2. Ein Zusatz von $\frac{1}{5}\%$ Schwefelsäure oder $\frac{1}{10}\%$ Salzsäure zum käuflichen Essig lässt sich mit Methylanilinviolett an der entstehenden grünblauen oder blauen Färbung erkennen.

3. Stärkere Zusätze von Mineral-Säuren mit Essig färben Methylanilinviolett grün; Zusätze dagegen unter $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}\%$, wie erwähnt, verändern die Farbe des Methylanalinviolettes nicht direct, dagegen treten die Farbenänderungen ein, sobald der Essig, mit Violett versetzt, vorsichtig eingedampft wird.

4. Die Methylanilinviolettlösung wird am besten dargestellt durch Auflösen von 0,01 Gramm reinem Violett in 100 Cc. Wasser.

5. Concentrirtere Essige, sog. Essigsprit (6—10% Essigsäure) färben Methylanilin violettblau.

Der Vorschlag, auf die Eigenschaften dieses Anilinfarbstoffes hin eine volumetrische Bestimmung der freien Mineralsäuren im Essig zu gründen, der ebenfalls von Witz als entsprechend empfohlen wird, ist durch zahlreiche Versuche mit unbrauchbarem Resultate nicht empfehlenswerth.

2. Ueber Hartglasfabrikation.

Mit gleichzeitigem Berichte über Darstellung des Hartglases nach de la Bastie, Pieper, Meusel, Siemens werden Proben dieser Glassorte vorgelegt und deren Verhalten gegen das polarisirte Licht nach de Lyines und Feil erwähnt.

3. Derselbe legte instructive Krystallisationen von Ferrocyan-kalium, Ferrieyankalium und Alaun vor und ausserdem Producte des Steinsalz-lager's von Kaluez in Siebenbürgen, woran Betrachtungen über die Bedeutung der Kali-Salze in Siebenbürgen für die Kaliindustrie geknüpft werden. Endlich

4. legte derselbe der Gesellschaft die nachstehende, in seinem Laboratorium 1875 ausgeführte Arbeit vor:

Das Hesperidin, ein Beitrag zur Kenntniss der Glykoside,

von Dr. E. Hoffmann.

Einleitung.

Die Glykoside bilden eine überaus zahlreiche als zusammengesetzte Aether zu charakterisirende Gruppe chemischer Verbindungen, welche fast ausschliesslich durch den Lebensprocess der Pflanzen hervorgebracht, bei deren Stoffwechsel nicht ohne Bedeutung, in hohem Grade die Aufmerksamkeit des Chemikers beanspruchen.

Sie haben das Gemeinsame, dass beim Zerfall des Moleküls ausser Zuckerarten, weitere, fast ausnahmslos auf aromatische Verbindungen zurückführbare Zersetzungspredkte resultiren.

Indem diese Ueberführung in einfacher constituirte Körper mehr oder minder leicht durch Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, durch gewisse selbst gleichzeitig mit den Glykosiden gebildete Fermente, zweifelsohne auch wieder durch den Chemismus der Pflanzenzelle selbst geschieht, scheint es erklärlich, dass eine nicht unbeträchtliche Anzahl solcher leichter zerfallender Stoffe schwer isolirbar oder nur gemengt mit Zersetzungspredkten darstellbar sich erweist, und dass noch so manche der früher als Glykoside, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Farbstoffe etc. etc. beschriebenen Substanzen in ihrem chemischen Verhalten theils unrichtig charakterisirt, theils nur mehr als Gemenge aufzufassen sind, wie dieses neuerdings für die Beziehungen der Digallussäure zur Galläpfelgerbsäure, eines gewissermassen typischen Repräsentanten sogenannter Gerbstoffe entscheidend nachgewiesen wurde. —

In der Absicht gleichfalls einen Beitrag zur weiteren Erforschung des sich in dieser Beziehung im Laufe der Jahre in reicher Fülle angesammelten und einer endlichen Erledigung harrenden Materials bieten zu können, unterzog ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger einen Bestandtheil der Hesperideen, das Hesperidin, auf dessen Vorkommen und mögliche physiologische Bedeutung in dieser Familie in neuester Zeit durch Pfeffer die Aufmerksamkeit gelenkt wurde, einer

eingehenderen Untersuchung, deren Resultate ich zur Mittheilung bringe.

Eine etwas ausführliche Zusammenstellung der seither über das Hesperidin vorliegenden Literatur, welche ich vorausschicke, schien mir geboten, da solche zur endgültigen Erledigung der sich vorfindenden Widersprüche geeignet erschien. —

Das Hesperidin wurde um's Jahr 1828 fast gleichzeitig von Brandes¹⁾ und Lebreton²⁾ bei Untersuchung unreifer Früchte der Orangen aufgefunden.

Lebreton hat dasselbe einer genaueren Prüfung unterzogen und beschrieben.

Es ist nach seinen Angaben in dem mittleren, markigen Theile der Früchte enthalten und kann durch Extraction derselben mit Wasser, Eindampfen des geklärten Saftes und Neutralisation mittelst Kalkwasser, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Zusatz von Essig dargestellt werden.

Das Hesperidin schied sich hiebei bei längerem Stehen als weisses Pulver, später in warzenförmigen Kräställchen aus.

In dieser Weise erhalten ist dasselbe nach Lebreton in etwa 500 Th. kochenden Wassers, leichter in Alkohol, Essigsäure, Alkalien — nicht in Aether, Fetten und ätherischen Oelen löslich, von neutraler Reaction.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth gefärbt.

In seiner wässrigen Lösung bringt essigsaurer Blei keine Fällung hervor; Eisenoxydsalze dagegen färben solche rothbraun.

Sein bitterer Geschmack wird von anhängendem Extractivstoffe herrührend bezeichnet.

Lebreton fand Hesperidin in Pomeranzen, Citronen, Limonen. —

Bald darauf machte Widnmann³⁾ auf einen Stoff aufmerksam, den er gleichfalls aus unreifen Orangen durch Maceration mit Alkohol erhalten hatte und für Hesperidin erklärt, jedoch von ganz abweichendem Verhalten: schon in 100 Th. kochendem Wassers löslich, von entschieden saurerer Reaction und in nicht unbedeutenden vierseitigen Prismen krystallisirend. Oxalsaures Ammon trübte die wässrige Lösung.

1) Archiv d. Apoth.-Ver. Bd. XXVII. I. R. S. 137.

2) Repert. f. Pharmac. Bd. XXXI. S. 261. Journal de Pharmac. July 1828.

3) Repert. f. Pharm. 1829. Bd. XXXII. S. 207.

Widnmann gibt selbst zu, dass er mit der in nur geringer Menge erhaltenen Substanz unvollständige Versuche habe anstellen können: doch scheint mit obigem Verhalten schon ersichtlich, dass eine Identität dieses vermeintlichen Hesperidins mit dem von Lebreton nicht denkbar ist.

Später wohl könnte Widnmann, wie wir durch Jonas⁴⁾ erfahren, nach einer zweiten Darstellungsweise das Hesperidin Lebreton's erhalten haben — die in der Literatur sich findenden Angaben über das Hesperidin Widnmann's beziehen sich jedoch nur auf den oben beschriebenen Körper.

Auch hier hat mindestens ein unreines Gemenge vorgelegen.

Richtiger beschreibt Jonas⁵⁾ das Hesperidin.

Er erhielt es nach der später, wie bereits erwähnt, von Widnmann angegebenen Methode „durch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ jährige Maceration der unreifen Pomeranzen mit sauerem Landwein“ als weisses, aus nadelförmigen Kräställchen bestehendes, geschmackloses Pulver und stellte durch das angeführte Verhalten desselben zu Reagentien seine Identität mit dem Hesperidin Lebreton's ausser Zweifel.

Jonas erwähnt ferner die Veränderungen, welche Hesperidin durch ätzende Alkalien erleidet, — die hiebei auftretenden Färbungen.

In Berzelius' Jahresbericht⁷⁾ finden wir hieran die Bemerkung geknüpft, dass die Farbe reifer Orangen vielleicht Folge einer Metamorphose des Hesperidins in einen gelben Farbstoff sein könnte, — welche Anschauung durch spätere Untersuchung hinreichend widerlegt sein dürfte. —

Zunächst nun glaubte Riker⁸⁾ in einem aus dem Bodensatze des Bergamottöles enthaltenen, krystallisierten Körper Hesperidin zu erkennen.

Ohme⁹⁾ dagegen erklärte das vermeintliche Hesperidin Riker's für identisch mit dem bereits von ihm selbst beschrie-

4) Archiv d. Pharmac. 1843. Bd. XXVII. S. 186.

5) Repert. f. Pharmac. 1835. I.) Bd. LII. S. 215.

6) Archiv d. Pharmac. 1847. (2.) Bd. XXVII. S. 186.

7) Berzelius, Jahressb. XXII. Jahrg. II. III. S. 451.

8) Jahressb. f. pr. Pharmac. XIV. S. 327.

9) Archiv d. Pharm. (2.) LIII. S. 287.

benen Stearopten des Bergamottöles — dem Bergapten und hält nun seinesorts dafür, dass das, was in Berzelius' Lehrbuch unter Hesperidin abgehandelt wird, nur ein Stearopten des Orangenschalenöles sei und schlägt für dieses aus Analogie den Namen Aurantiapten vor. —

Von dieser Zeit begegnen wir dem Hesperidin erst wieder gelegentlich eines von de Vry¹⁰⁾ aus dem Destillationsrückstande der Blüthen von Citrus decumana auf Java gewonnenen Körpers, welcher gleichfalls als Hesperidin bezeichnet wurde.

Eine Probe davon erhielt Wiggers und dieser beschreibt dieses Hesperidin als aus blassgelblichen Häufchen von feinen, seidenglänzenden Prismen bestehend, die ganz den bitteren Geschmack der Pomeranzen besitzen.

Wiggers fügt bei, dass hievon eine grössere Parthie an Will zur Untersuchung übermittelt wurde.

Bei dieser Gelegenheit sucht Wiggers zugleich die herrschende Verwirrung über Hesperidin aufzuklären — kommt jedoch zu dem Schlusse, dass das Bergapten (Ohme-Riker's) schon übereinstimmen könne mit dem Hesperidin Lebreton's. — Nach seinen Versuchen erwies sich Bergapten gleichfalls geruch- und geschmacklos wie jenes. Das bitterschmeckende sogenannte Hesperidin de Vry's aber möge der bis jetzt noch nicht isolirte Bitterstoff der Orangen des Aurantiin Brandes¹¹⁾ oder vielleicht des von Bernay's aus dem Samen von Citrus medic. Limon. dargestellte Limonin sein.

Ueber dieses Hesperidin de Vry's bekommen wir leider nur durch eine kurze Notiz Dehns¹²⁾ insoferne Aufschluss, als derselbe angiebt, dass dasselbe als ein Glykosid zu betrachten wäre, indem es sich leicht in einen krystallisationsfähigen Spaltungskörper, der jedoch nicht weiter untersucht wurde und in eine mannitähnliche Zuckerart, welche Dehn als Hespedinzucker beschreibt, spalten lasse.

Weder Angaben über das Hesperidin selbst, noch über etwaige Reingewinnungsversuche liegen vor — obgleich das Hesperidin de Vry's als bitterschmeckender Körper doch

10) Jahresber. f. Pharmacogn. Jahrg. 1866. S. 132.

11) Archiv d. Apoth.-Ver. Bd. XXVII. (I.) S. 137,

12) Zeitschrift d. Ver. f. Rübenz. Ind. 1865. Bd. XV. S. 564; auch Zeitschrift f. Chem. 1866. S. 103.

unmöglich als reines Hesperidin Lebreton-Jonas' sich erweisen konnte. —

Anzuführen wäre hier noch, dass Blas¹³⁾ einige Jahre später in einem gleichfalls von de Vry aus den Blüthen einer Hesperidee dargestellten Stoff ein Glykosid erkannte und dieses Murrayin benannte.

Den sog. Hesperidinzucker erhielt Dehn durch Neutralisation der bei der Spaltung durch Schwefelsäure resultirenden zuckerhaltigen Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, Eindampfen und Krystallisation aus Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether.

Dehn charakterisiert diese Zuckerart als nicht gährungsfähig, von der Zusammensetzung des Mannits, dextrogyr, alkalische Kupferlösung unvollständig, erst nach längrem Kochen mit Kalilauge reducirend, und bei Behandlung mit Salpetersäure eine Nitroverbindung, jedoch keine Oxalsäure bildend. —

Dehn glaubt ferner aus dem mehrmals beobachteten Geruche nach Neroliöl, den die neutralisierten zuckerhaltigen Lösungen beim Abdampfen annehmen, ferner aus dem Umstände, dass die Blüthen von Citrus aurantium viel ätherisches Oel und wenig Hesperidin — die Blüthen von Citrus decumana dagegen viel Hesperidin und wenig ätherisches Oel enthielten, folgern zu dürfen, dass zwischen dem Hesperidinzucker und dem ätherischen Ole der Blüthen ein naher genetischer Zusammenhang, etwa wie der eines Alkohols zum Aldehyde statthaben möge! —

In neuester Zeit wurde das Hesperidin von Sachs¹⁴⁾ in Form von Sphaerokristallen in den Apfelsinen aufgefunden und von Pfeffer¹⁵⁾ einer etwas eingehenderen Untersuchung, allerdings mehr die pflanzen-physiologischen Beziehungen berücksichtigend, unterzogen.

Nach Pfeffer bilden sich in reifen und unreifen Apfelsinen beim Liegen in Alkohol oder Glycerin inulinähnliche Sphaerokristalle, leicht löslich in Alkalien, fast unlöslich in Säuren und kochendem Wasser.

13) Zeitschr. f. Chemie 1869. S. 316.

14) Sachs. Lehrbuch d. Bot. 1874. S. 65.

15) Botan. Ztg. 1874. §. 481—524.

Auf Grund dieser Erfahrung versucht Pfeffer eine zweckmässige Darstellungsmethode dieses Körpers, welchen er möglicherweise für das von Lebreton beschriebene Hesperidin hält und so benennt.

Es wurden hiernach frische, unreife, zerquetschte Apfelsinen mit einer Mischung von Alkohol und Wasser unter Zusatz von Kaliumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction wiederholt ausgezogen und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt; das ausgeschiedene unreine Hesperidin wurde durch wiederholtes Auflösen in theils wässriger, theils alkoholisch alkalischer Flüssigkeit und jeweiliges Fällen einem Reinigungsprozesse unterworfen.

Pfeffer beschreibt sodann dieses Hesperidin als einen stickstofffreien Körper, über dessen chemische Natur ihm aber weder Elementaranalyse, noch Spaltungsversuche, welche vorerst zu negativem Resultate führten, Aufschluss geben konnten.

Weder alkalische Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung wurden durch dasselbe reducirt. —

In weiterer Ausführung spricht Pfeffer die Ansicht auf Grund des Verhaltens gegen Reagentien aus, dass dieses Hesperidin und jenes von Lebreton übereinstimme, ebenso mit dem, welches Jonas in Händen gehabt habe — nicht aber was Widenmann, Riker, Landerer mit Hesperidin bezeichneten.

Auch das Hesperidin de Vry's, woraus Dehn seinen mannitähnlichen Zucker gewann, könnte nicht mit dem Hesperidin Lebreton's zusammenfallen.

Pfeffer wies Hesperidin in fast allen Theilen und Blattorganen der Apfelsinen nach, in grösster Menge in den noch unreifen Früchten; ebenso in Citronen — dagegen fand er weder in den Früchten von Citrus decumana und Bigaradia des Marburger Gartens, noch in den von Citrus vulgaris Risso aus verschiedenen botanischen Gärten entnommen, Hesperidin und folgert daraus, dass dasselbe kein der ganzen Familie der Hespe rideen constant zukommender Körper sei. —

Es schliesst sich hier noch eine kurze Notiz Rochleder's¹⁶⁾ an, wonach derselbe schon vor Veröffentlichung der Arbeit Pfeffer's bei der Untersuchung des Hesperidins zwei Körper

16) Chem. Centralbl. 1874. S. 462.

gefunden haben will; irgend Weiteres hierüber ist nicht bekannt geworden. —

Endlich wäre auf eine in den letzten Jahren in der chemischen Literatur¹⁷⁾ mehrfach geschehene, irrthümliche Bezeichnung eines von Wright beschriebenen Kohlenwasserstoffes des Orangenschalenöles nochmals aufmerksam zu machen, der stets mit Hesperidin bezeichnet wird, gegen welche zwar Wiggers sofort protestirt, jedoch nicht mit vollem Erfolg (vgl. Jahresb. d. Chem. 1873. S. 148).

Ein kurzer Rückblick auf die seither abgehandelten Literaturangaben lässt eine Uebereinstimmung des Hesperidins von Lebreton, Jonas und Pfeffer zweifellos erkennen, gibt jedoch keinerlei Aufschluss über die chemische Natur derselben. — Was Widmann, Landerer als Hesperidin annahmen, muss auf nicht hieher gehörige Stoffe oder auf Gemenge bezogen werden; dagegen schien es nach Wiggers wahrscheinlich, dass das Bergapten (Ohme-Riker) identisch mit dem Hesperidin Lebreton's sein möge.

Was das Hesperidin de Vry's anlangt, so geht uns vorerst jeder weitere Anhaltspunkt zur Feststellung dessen Identität ab; wir wissen nur aus den Angaben von Wiggers, dass es eine bitter schmeckende Substanz und aus der Arbeit Dehn's, dass es leicht spaltungsfähig in einem krystallinischen nicht weiter untersuchten Spaltungskörper und den mit Mannit isomeren sogenannten Hesperidenzucker sei.

Hiemit stehen die Angaben Pfeffer's über Hesperidin nicht in Uebereinstimmung. —

Am Schlusse meiner Versuchsreihe, welche ich hier anschliesse, werde ich durch die gewonnenen Resultate die noch nicht zu lösenden Widersprüche zu klären versuchen.

17) Berich. d. d. Chem. Gesellschaft 1871. S. 148. Jahresber. f. Pharmacognos. 1871. S. 389.

I.

Darstellung und Eigenschaften des Hesperidins.

Nach den Angaben Pfeffer's¹⁾ bieten unreife, noch wenig entwickelte Apfelsinen das beste Material zur Darstellung des Hesperidins, aber auch aus den reifen Früchten des Handels könnte Hesperidin erhalten werden, wenn auch geringere Ausbeute versprechend. —

Es wurde von mir zuerst die Darstellung aus den reifen Apfelsinen versucht, nach der von Pfeffer benutzten Methode.

Aber weder aus dem äussersten Theile der Schalen, noch dem gepressten Saft, welche getrennt verarbeitet wurden, liess sich die geringste Menge vnn Hesperidin gewinnen. (In beiden Fällen verhinderte die Masse vorhandener Extractivstoffe die Ausscheidung des unbeträchtlichen, darin enthaltenen Antheils).

Der alkoholisch-alkalische Auszug des weissen parenchymatösen Theiles der Früchte dagegen schied nach Uebersättigen mit Säure nach einiger Zeit Hesperidin aus, welches ich nach mehrmaligem Umarbeiten durch wiederholtes Auflösen und Fällen rein erhielt.

Die Ausbeute war aber sehr gering — aus ca. 100 Stück in Arbeit genommener Apselsinen resultirten nur wenige Gramme reinen Hesperidins.

Beim Umsehen nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode, da frische, unreife Früchte, wie Pfeffer solche verwandte, nicht zur Verfügung standen, ergab mir ein kleiner Versuch mit den getrockneten, im Handel leicht zu erlangenden unreifen, sog. bitteren Orangenfrüchte (*Fructus aurantii immaturi*) sehr günstige Ausbeute.

Dieselben wurden gröslich gepulvert, zuerst mit kaltem Wasser zur Entfernung des vielen Extractivstoffes erschöpft, hierauf mit einem Gemische aus gleichen Theilen Wassers und Alkohol, dem etwa 1% Kaliumhydroxyd zugefügt war, ausgezogen. Beim Uebersättigen mit Salzsäure schied sich das Hesperidin sofort in reichlicher Menge aus.

Nach den Angaben von Pfeffer gereinigt, zeigte dieses so dargestellte Hesperidin völlige Uebereinstimmung

1) Bot. Ztg. 1874. S. 481—524.

mit jenem aus reifen Apfelsinen erhaltenen, auch durch die später zu beschreibenden Zersetzungspoducte.

Die gänzliche Reindarstellung des Hesperidins schien eine ziemlich mühsame und mit Verlust an Material verknüpfte Arbeit zu sein.

In Wasser und Weingeist fast unlöslich, und desshalb in praktischer Weise nicht umkristallisierfähig, hat Hesperidin die Eigenschaft, aus alkalischen Lösungen durch Säure gefällt, in mehr oder minder dichten Sphaerokristallen sich auszuscheiden und beträchtliche Mengen Mutterlauge einzuschliessen, worunter besonders dessen bei Einwirkung von Alkalien entstehende Zersetzungspoducte, durch welche es sogar bis in's Hochrothe gefärbt erscheinen kann.

Eine Methode, welche am schnellsten zum Ziele führte und den geringsten Verlust erfordert, fand ich in dessen Verhalten, aus alkalisches-wässriger Lösung durch Alkohol gefällt zu werden und hiebei, ohne dass eine Filtration erforderlich ist, fast sämmtliche zunächst in Betracht kommende Verunreinigungen mit den ersten Antheilen zu Boden zu reissen.

Wird nämlich rohes Hesperidin in der Kälte in mässig concentrirter Kalilauge (ca. 5 — 6%) aufgelöst und Alkohol hinzugefügt, so scheidet sich sofort am Boden des Gefäßes eine schwarzbraune, zähe Masse ab. — Durch Abgiessen und erneuten Alkoholzusatz wurde die überstehende Hesperidinlösung bald licht von Farbe und jetzt mit Säure übersättigt krystallisiert fast reines Hesperidin heraus. —

Blendend weiss erhielt ich Hesperidin nur durch Auskochen unter Essigsäurezusatz, wodurch die Sphaerokristalle und Nadelaggregate zerfallen und die gelbfärbten Zersetzungspoducte in Lösung gehen. Versuche, das Hesperidin aus Wasser und Alkohol umzukristallisiren, erforderten enorme Quantitäten von Lösungsmitteln, wobei Staub etc. kaum auszuschliessen ist.

Die Ausbeute aus verschiedenen Sorten der unreifen, getrockneten Orangenfrüchte des Handels betrug etwa 5—8 pCt. an rohen Hesperidin: da jedoch beim Einsammeln die gerade abfallenden Früchte von einer Reihe Varietäten der Orange hiezu gesammelt werden mögen, wird die Ausbeute keineswegs constant sein, wie aus den Versuchen von Pfeffer hervorgehen dürfte. —

Was die Eigenschaften des Hesperidins und dessen Verhalten zu Reagentien betrifft, so sind diese mit Berichtigung früherer Angaben, welche theilweise auf unreines Material sich bezogen, wie folgt, festzustellen:

Das Hesperidin krystallisiert aus völlig farblosen, wässrigen, alkoholischen Lösungen, aus Essigsäure, verdünnten Säuren in feinsten, weissen mikroskopischen Nadeln.

Aus concentrirten wässrig-alkalischen Lösungen wird Hesperidin in inulinähnlichen Sphärokristallen beim Uebersättigen mit Säuren ausgeschieden und bildet sodann ein gelbliches, wie Stärkmehl sich anzufühlendes Pulver. —

Aus alkoholisch-alkalischen Lösungen krystallisiert Hesperidin nach Abstumpfung der Säure theils in Nadeln, Nadelaggregaten, theils in Sphärokristallen heraus — immer aber mit deutlicher Differenzirung der Nadeln und ist nun von äusserst voluminöser Beschaffenheit.

In kaltem Wasser ist Hesperidin fast unlöslich; selbst von kochendem bedarf es etwa 5,000 Theile.

Alkohol nimmt etwas mehr auf; am meisten heisse Essigsäure.

Aether, Benzol, fette oder ätherische Öle lösen Hesperidin nicht auf.

Das Hesperidin krystallisiert wasserfrei; schmilzt erst bei ca. 240° unter beginnender Färbung und Zersetzung.

Concentrirt Schwefelsäure zersetzt Hesperidin unter Rothfärbung; gleichfalls zersetzend wirkt concentrirte Salzsäure beim Erwärmen unter Bildung eines im Alkohol, Aether sehr leicht löslichen Zersetzungspfades und Glykose.

Durch Salpetersäure resultieren gelbgefärbte Substitutionsprodukte — zuletzt Oxalsäure.

Verdünnte Säuren wirken bei stundenlangem Kochen nicht merklich auf Hesperidin ein.

Reine Alkalien nehmen Hesperidin in der Kälte zu anfangs farblosen, rasch sich gelb bis orangefärbenden Lösungen auf, welche einen eigenartigen, zuletzt an Zimmt und Benzoë erinnernden Geruch annehmen.

Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sich beim Verdampfen ein Theil des Hesperidins unzersetzt in Nadeln aus.

Baryt, Kalkhydrat, kohlensaure Alkalien, selbst basisch-essigsäures Blei wirken mehr oder minder lösend unter Gelbfärbung und Zersetzung.

Alkohol scheidet aus concentrirten wässrig - alkalischen Lösungen vollständig das Hesperidin als harzartige bis körnige Masse aus von ungleicher Zersetzung: je nach Gegenwart von eingeschlossenem Alkali wird der Niederschlag später von Wasser wieder aufgenommen, oder er wandelt sich oft plötzlich hiebei in inulinähnliche Sphärokristalle von Hesperidin um.

Das Hesperidin ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben geschmack- und geruchlos. —

In wässrigen Lösungen bringt weder essigsaures Blei, noch salpetersaures Silber Fällung hervor.

Eisenoxydsalze färben solche allmählich leicht rothbraun; ich muss es jedoch unentschieden lassen, ob diese Färbung nicht von minimalen Mengen vorhandener oder sich bildender Spaltungskörper (siehe später) herrührt.

Hesperidin, mit concentrirter Eisenchloridlösung erwärmt, färbt sich schwarz.

Alkalische Kupferoxydlösung wird beim Kochen sofort nicht reducirt. —

Zur Erkennung und Nachweisung des Hesperidins können ausser dessen Verhalten zu Lösungsmitteln und charakteristischer Krystallform noch folgende zwei Reactionen dienen, wovon ich erstere mit minimalen Mengen versuchte, und solche sehr deutlich noch zum Vorschein kommt:

1) Wird Hesperidin mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge in einer kleinen Porzellanschale bis fast zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und nur über der Flamme unter beständiger Bewegung weiter erwärmt, so treten prachtvolle Farbennüanzen von Roth zu Violett auf.

2) Hesperidin (0,1—2 Gr.) mit der 10fachen Menge concentrirter Kalilauge zur Trockne verdampft und bis zum beginnenden Schmelzen und Entfärben erhitzt, gibt nach Neutralisation durch Säure und Hinzufügen eines Tropfens sehr verdünnter Eisenchloridlösung entweder sofort eine grüne, oder nach Zusatz von Sodalösung eine durch Grün, blau, Violett in Roth übergehende für Protocatechusäure charakteristische Färbung. Am schönsten zeigte sich mir diese Reaction, wenn ich solche auf einem Uhrglase auf weisser Unterlage ausführte; sie tritt jedoch, wie ich mich überzeugte, auch bei anderen Glykosiden und Substanzen ein, welche Protocatechusäure als Endprodukte der Einwirkung von Kaliumhydroxyd bilden. —

II.

Elementar-Zusammensetzung des Hesperidins.

Bis jetzt liegen nur von Pfeffer zwei Bestimmungen des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes des Hesperidins vor; dieselben ergaben für bei 130° getrocknetes Hesperidin:

- 1) C = 55,70 pCt. H = 5,98 pCt.
- 2) C = 55,63 " H = 5,90 "

Pfeffer hielt jedoch, da ihm jeder weitere Anhaltspunkt zur Feststellung dessen Moleculargrösse abging, die hierauf einigermassen passende empirische Formel $C_{25}H_{30}O_{13}$ für kaum zutreffend. —

Wie schon oben bei der Darstellungsmethode erwähnt wurde, ist die Gewinnung eines völlig reinen Hesperidins mit einigen Schwierigkeiten verbunden; es wurde daher dem von mir zu Verbrennungen benützten Materiale besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Von einer Krystallisation aus Alkohol oder Wasser sah ich aus bereits angeführtem Grunde ab. —

Am reinsten, blendend weiss von Farbe, ohne jede Asche zu hinterlassen verbrennend und unter dem Mikroskope aus völlig gleichen Nadeln bestehend, schien mir das aus verdünnten Lösungen gefällte, mittelst Essigsäure ausgekochte Hesperidin zu sein.

Um jedoch eine mögliche Veränderung hiebei controliren zu können, benutzte ich ebenfalls reinstes, mit Alkohol und Wasser ausgekochtes Hesperidin zur Elementaranalyse und erhielt nahezu gleiche Resultate.

Zum Austrocknen wandte ich eine etwas höhere Temperatur wie Pfeffer 150° an; die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt:

- 1) Mittelst Essigsäure behandeltes Hesperidin ergab:



- a) 0,1235 gr. Substanz = 0,2560 = 56.58 pCt. 0,0641 = 5,77 pCt.
- b) 0,1060 " " = 0,2190 = 56.34 " 0,0544 = 5.70 "

- 2) Mit Alkohol behandeltes:



- a) 0,1219 gr. Substanz = 0,2520 = 56.38 pCt. 0,0631 = 5.75 pCt.
- b) 0,1392 " " = 0,2881 = 56.45 " 0,0729 = 5.77 "

Auch aus sehr verdünnten wässrig-alkalischen Lösungen gefälltes inulinähnliches Hesperidin zeigte nahezu gleiche Zusammensetzung: C = 56.2 H = 5.7.

Es hinterliess dieses geringe nicht wägbare Aschenbestandtheile.

Die procentische Zusammensetzung des Hesperidins dürfte sonach durch:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 56.45 \\ \text{H} = 5.75 \\ \text{O} = 37.80 \\ \hline 100.00 \end{array}$$

ausgedrückt sein', womit die von Pfeffer gefundenen Zahlen ziemlich nahe kommen.

III.

Einwirkung von Fermenten und Säuren.

Pfeffer's Versuche, Hesperidin durch Einwirkung von Säuren zu zerlegen, blieben resultatlos.

Auch mir gelang es zuerst weder durch Fermente — Hefe und Emulsin — längere Zeit damit in Berührung gelassen, noch durch tagelanges Kochen mit verdünnten Säuren irgend eine Einwirkung auf Hesperidin zu erzielen. Als dasselbe jedoch in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage lang mit 1% Schwefelsäure bei 115° digerirt wurde, verschwand allmählich das Hesperidin und es traten z. Th. grosse, sehr schön ausgebildete Krystalle an dessen Stelle. Die überstehende Flüssigkeit reduciret nun sofort alkalische Kupferlösung.

Es unterlag somit keinem Zweifel, dass das Hesperidin spaltbar und als Glykosid zu betrachten sei. —

Die Nachweisung und Reindarstellung des gebildeten Zuckers geschah durch Neutralisation der vom Spaltungskörper abfiltrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, Eindampfen zur Trockne unter Zusatz von Thierkohle, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser zur völligen Trennung des darin noch enthaltenen Spaltungskörpers und abermaliges Verdampfen.

Ich erhielt so eine nur leicht gelblich gefärbte, syrupähnliche, süßschmeckende, nicht krystallisirende Masse, welche in ihrem chemischen Verhalten völlig mit Glykose übereinstimmte.

Die wässrige Lösung reducirtre alkalische Kupferoxydlösung, ebenfalls Wismuthoxydhydrat unter Schwarzfärbung bei Zusatz von Sodalösung.

Sie drehte die Polarisationsebene nach rechts — mit Hefe in Berührung gebracht trat bei 25 — 30° in kürzester Zeit sehr starke Kohlensäureentwicklung ein.

Mit Salpetersäure oxydirt bildete sich reichlich Oxalsäure. —

Versuche nach den Angaben Dehn's durch Lösen in Alkohol einen krystallisirten Zucker zu erhalten, blieben erfolglos. —

IV.

Spaltungskörper des Hesperidins.

Die Reindarstellung des einmal in krystallisirtem Zustande erhaltenen Spaltungskörpers bot mir keine Schwierigkeit.

Wurde jedoch bei wiederholten Versuchen höhere Temperatur als angegeben angewandt, so schmolzen oft plötzlich die zum Theil schon gebildeten Krystalle des Spaltungskörpers zu einer harzartigen, amorphen Masse zusammen, und diese hatte die Fähigkeit verloren zu krystallisiren. Selbst aus einem Gemenge von krystallisirten und amorphen Spaltungskörpern gelang es trotz aller Mühe kaum mehr ersteren zu isoliren. Ob hier ein analoges Verhalten wie beim Saliretin, oder wie Tieemann für den Spaltungskörper des Coniferins¹⁾ durch Säure annimmt durch Uebergang in eine polymere Modification statt hat, muss vorerst dahin gestellt bleiben.

Zur Trennung vom unzersetzten Hesperidin wurde der in krystallinischem Zustande erhaltene Spaltungskörper in geringen Mengen heissen Alkohols aufgelöst, filtrirt und zum Filtrate so viel heisses Wasser zugefügt, bis eine beginnende Trübung durch Ausscheidung feiner, glänzender Krystalle eintrat. Bei langsamen Erkalten krystallisierte der Spaltungskörper in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei schwacher Vergrösserung rhombische, wetzsteinartige, rectanguläre Formen zeigen, heraus, anfangs fast farblos, beim Trocknen eine gelbliche Farbe annehmend. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheint derselbe leicht in grösseren Krystallen darstellbar zu sein.

1) Jahresber. d. d. Chem. Gesell. 1874 S. 613.

Anhängenden amorphen Spaltungskörper entfernte ich am besten durch Abwaschen mit Alkohol, worin dieser sich rascher auflöste.

Der krystallisierte Spaltungskörper des Hesperidins schmilzt bei 220° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, sublimirt jedoch nicht unzersetzt, hiebei einen eigenen aromatischen Geruch annehmend. —

In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas reichlicher in heissem, wird derselbe von Alkohol sehr leicht aufgenommen — gleichfalls von Aether und Benzol, aus Alkohol durch Wasser in glänzenden Nadeln fällbar.

Seine Lösungen reagiren neutral, schmecken aber selbst bei grosser Verdünnung intensiv süß.

Bleiacetat erzeugt darin weisse Fällung;

Alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reducirt.

Verdünnte Alkalien nehmen den Spaltungskörper leicht auf, Säuren fällen denselben in amorphem Zustande, jedoch aus Alkohol wieder unverändert krystallisirend.

Concentrirtte Alkalien wirken rasch zersetzend unter intensiver Gelbfärbung, beim Schmelzen unter Bildung von Protocatechusäure.

Ziemlich analoges Verhalten zeigte der amorphe Spaltungskörper. —

Die Zusammensetzung des krystallisierten bei 115° getrockneten Spaltungskörpers ergibt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse, wie folgt:

| | CO ₂ | C. | H ₂ O | H. |
|------------------------|-----------------|--------------|------------------|-------------|
| 1) 0,1504 gr. Substanz | = 0,3605 gr. | = 65.36 pCt. | 0,0678 gr. | = 5.01 pCt. |
| 2) 0,0904 „ | = 0,2160 „ | = 65.16 „ | 0,0392 „ | = 4.81 „ |

Im Mittel demnach:

$$\begin{array}{r} C = 65.2 \\ H = 4.9 \\ O = 29.9 \\ \hline 100.0 \end{array}$$

Auch für die harzartigen Theile des Spaltungskörpers, durch wiederholtes Fällen gereinigt, fand ich in zwei ausgeführten Verbrennungen annähernd gleiche procentische Zusammensetzung, doch konnte derselbe nicht als völlig reiner, homogener Körper betrachtet werden.

Bei der Schwierigkeit der Zerlegung des Hesperidins durch Säure und Erzielung eines durchaus homogenen Spaltungsproductes neben Glykose, da ein Theil desselben bei längerer Einwirkung der Säure sich immer in die amorphe Modification umwandelt und unzersetztes Hesperidin einschliesst, war anzunehmen, dass eine quantitative Bestimmung beider nur annähernd übereinstimmende Resultate geben möchte. Ich erhielt jedoch für die sich von Hesperidin abspaltende Zuckermenge völlig befriedigende und zur Berechnung der Moleculargrösse hinreichend scharfe Zahlen.

Es wurde hiebei in der Weise verfahren, dass je 0,5—6 gr. Hesperidin mit 40—50 Cub.Ctm. einprocentiger Schwefelsäure bis zur möglichst vollständigen Zersetzung digerirt wurde.

Aus dem durch Filtration getrennten Spaltungsproducte nebst unzersetztem, eingeschlossenem Hesperidin ward durch Auflösen in Alkohol letzteres abgeschieden und in Abrechnung gebracht.

Aus dem zuckerhaltigen Filtrate entfernte ich gleichfalls durch Schütteln mit Aether die letzten Spuren vom Spaltungskörper und verwandte die hiebei völlig farblos gewordene Flüssigkeit nach Verjagen des Aethers direct zur Titration mit alkalischer Kupferlösung.

Die Endresultate der einzelnen Zuckerbestimmungen waren so scharf, wie bei Anwendung reiner Glykoselösung und nahezu übereinstimmend mit Wägungsversuchen. —

Die gefundene Menge an Glykose betrug in drei in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen zwischen 47 und 48 Theile aus 100 Theilen zersetzen Hesperidins. —

Weniger übereinstimmend fand ich die Menge des bei 100° getrockneten Spaltungsproductes, sie schwankte zwischen 52 und 54 Theilen.

Mit Zugrundelegung dieser Werthe und der procentischen Zusammensetzung des Hesperidins muss zunächst ein Atomcomplex von

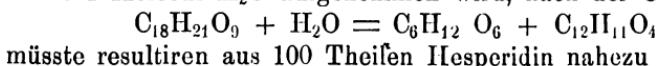


als dessen Moleculargewichte entsprechend angenommen werden.

Diese Formel verlangt:

| Berechnet | Gefunden |
|--------------------------------|--------------------|
| $\text{C}_{18} = 216 = 56.69$ | $\text{C} = 56.46$ |
| $\text{H}_{21} = 21 = 5.52$ | $\text{H} = 5.75$ |
| $\text{O}_9 = 144 = 37.79$ | |
| $281 \quad \underline{100.00}$ | |

Unter der Voraussetzung, dass bei der Spaltung des Hesperidins 1 Molecül H_2O aufgenommen wird, nach der Gleichung:



47,3 Th. Glykose und

57,5 , eines Spaltungsproductes.

Die von mir gefundene Menge beträgt dagegen:

47.5 Th. Glykose

53.0 , Spaltungskörper

wovon jedoch ein Theil als harzartige Modification mitgewogen wurde. Der zu geringe Antheil des Spaltungskörpers dürfte theilweise aus dem kaum zu vermeidenden Verlust erklärbar sein, den die Ausscheidung des unzersetzten Hesperidins, wie die Entfernung der Schwefelsäure mit sich bringen musste.

Die gebildete Glykose dagegen stimmt nahezu mit der berechneten Menge überein und muss zunächst als massgebend betrachtet werden. —

Die oben für den Spaltungsprocess des Hesperidins acceptirte Gleichung lässt folgern, dass bei Abwesenheit weiterer Zersetzungssproducte ein Spaltungskörper mit der Formel



unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser resultiren würde.

In der That stimmt auch die procentische Zusammensetzung des krystallirten Spaltungskörpers nach den angeführten Verbrennungen ziemlich annähernd mit der für diese Formel berechneten überein und zwar:

| Berechnet | Gefunden |
|------------------------|------------|
| $C_{12} = 144 = 65.75$ | $C = 65.2$ |
| $H_{11} = 11 = 5.02$ | $H = 4.9$ |
| $O_4 = 64 = 29.23$ | |
| 219 100.00 | |

Die Aufstellung einer Molecular-Formel für den Spaltungskörper des Hesperidins wird mir erst dann möglich sein, wenn die Arbeiten über die weiteren Spaltungsproducte (siehe folgendes Kapitel) vollendet sein werden, und wenn dessen Verhalten beim Trocknen, eventuelle Veränderung bei höherer Temperatur genauer untersucht sein wird. Auch die Beziehungen des in amorphen Zustand übergegangenen Spaltungskörpers sind hieher zu rechnen. —

Ein weiteres neben Glykose, dem krystallirten und amorphen Spaltungskörper auftretendes Zersetzungssproduct der

Einwirkung von Säure auf Hesperidin war mir nicht möglich nachzuweisen. —

V.

Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin und dessen Spaltungskörper.

Sehr interessant gestaltete sich die Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin.

So widerstandsfähig dieses sich gegen Säuren verhält, so leicht wird es von Alkalien zerlegt, von Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Auftreten eines flüchtigen, zuerst an Cumarin, später an Zimmtaldehyd und Benzoesäure erinnernden Zersetzungspredicte; zugleich bleibt eine an Kalium gebundene, wohl charakterisierte Säure, der aromatischen Reihe angehörend und durch schmelzendes Kali leicht in Protocatechusäure überführbar, zurück. Aehnliches Verhalten zeigte mir der durch Säure abgeschiedene Spaltungskörper des Hesperidins.

Es lässt sich daraus folgern, dass der im Hesperidin an Glykose gebundene Atomcomplex bei der Einwirkung von Alkalien sofort weitere Zerlegung erleiden und wohl einer leicht zerfallenden, zusammengesetzten Aetherart oder Aldehydgruppe angehören mag. —

Trotzdem ich gerade nicht unbeträchtliche Mengen Hesperidin zur Isolirung der erwähnten Zersetzungspredicte des Hesperidins anwandte, gelang es mir bis jetzt nicht, solche in einigermassen beträchtlichen Quantitäten und zum Nachweise ihres chemischen Verhaltens und Zusammensetzung nöthigen Reinheit darzustellen und ich führe deshalb nur kurz den seither eingeschlagenen Weg an. —

20—30 gr. Hesperidin wurden mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd, nebst zum Lösen erforderlichen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Berührung gelassen; eine gleiche Quantität bei 30—40° 8—10 Stunden lang digerirt; eine kleinere Menge in zugeschmolzenen Röhren bei 70—80° behandelt.

Die mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeiten schüttelte ich direct mit Aether aus: derselbe hinterliess in allen drei Versuchsreihen eine geringe Menge eines ölartigen, völlig flüchtigen Körpers, von dem erwähnten — äusserst intensiven, da-

durch fast unerträglichen Geruch; ohne Reaction auf Eisen-chloridlösung.

In gleicher Weise wurde dieser Körper erhalten durch Destillation von Hesperidin mit Baryumhydroxyd, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Ausschütteln des Destillates mit Aether.

Aus der in der einen oder anderen Weise resultirenden alkalischen Flüssigkeit entzieht Aether nach Uebersättigen mit Schwefelsäure zunächst die bereits erwähnte Säure.

Dieselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in ziemlich beträchtlicher Menge krystallinisch, in einem goldgelben, harzartigen Körper eingebettet zurück.

Durch oberflächliches Abwaschen mit Aether, Kochen mit Kalkmilch und Zersetzen des Kalksalzes durch Salzsäure erhielt ich dieselbe in feinen, nadelförmigen Kryställchen, getrocknet von Perlmutterglanz, leicht sublimirbar, ohne Reaction auf Eisenchlorid in wässriger Lösung. Mit kohlensaurem Baryum und Silber behandelt bildeten sich krystallisirbare Salze.

Neben dieser Säure zeigte sich in geringer Menge ein nicht an kohlensaures Baryum sich bindender, sublimirbarer, farbloser Körper in der Aetherausschüttelung; ob derselbe aber nur secundär durch Oxydation aus der erst beschriebenen flüchtigen Substanz hervorgegangen ist, von ähnlichem Geruche, vermag ich nicht zu entscheiden.

Aus Hesperidin, wie aus dessen krystallisirtem Spaltungskörper entsteht ferner durch Einwirkung von Alkalien bei nicht zu hoher Temperatur eine gewisse Menge eines schön gelb gefärbten Harzes: in Alkalien mit prächtiger oranger Färbung löslich, durch Säuren als gelbes Pulver fällbar; es ist dieses die Ursache der bereits bei der Darstellungsmethode des Hesperidins erwähnten, gelben bis rothen Farbe des aus wässrig-alkalischen Lösungen gefällten Hesperidins.

Die leichte Ueberführung dieses harzartigen Zersetzungspproduktes in Protocatechusäure spricht dafür, dass es als ein veränderter Spaltungskörper, zunächst übereinstimmend mit der amorphen Modification zu betrachten ist; es zeigt noch dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Färbung durch Eisenchlorid.

Bei Anwendung höherer Temperatur der Einwirkung von Alkalien bis zum Schmelzen erleiden alle seither genannten Zersetzungsprodukte des Hesperidins weiter gehende Umwandlung —

zuletzt enthält die Aetherausschüttelung nur wesentlich Protocatechusäure.

Die Nachweisung dieser führte ich in einer grössern Menge der Kalischmelze aus durch Uebersättigen derselben mit Schwefelsäure, Ausschütteln des Filtrates mit Aether, Kochen des Aetherrückstandes mit kohlensaurem Baryum und Wasser zur Bildung von protocatechusaurem Baryt und Entfernen der färbenden Antheile durch Aether.

Nach Zerlegen des protocatechusauren Baryums mit Schwefelsäure hinterliess der Aetherauszug ziemlich reine Krystalle von Protocatechusäure, deren Identität durch Ueberführung in Brenzkatechin festgestellt wurde.

Reiner, fast weiss, wurde direkt aus dem Spaltungskörper des Hesperidins Protocatechusäure erhalten. —

Ich will hier zum Schlusse noch auf das Verhalten des Hesperidins gegenüber alkalischer Kupferlösung aufmerksam machen, welche selbst bei heftigem Kochen nicht sofort reducirt wird; bei längerem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wurden allerdings reducirende Zersetzungspprodukte gebildet. Aehnliches Verhalten ist indessen auch für andere Glykoside nachgewiesen — für Hesperidin aber um so bemerkenswerther, als schon bei gewöhnlicher Temperatur ein so rascher Zerfall dessen Moleküls durch Alkalien erfolgt. —

Ein Versuch nach den Angaben Tiemann's¹⁾ aus Hesperidin durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium ein secundäres Glykosid zu erhalten, gab negatives Resultat; es schien auch hier eine tiefer gehende Zersetzung einzutreten. Eisenchloridlösung dagegen wirkte auf Hesperidin beim Erhitzen rasch unter Schwarzfärbung und wie es scheint Bildung des durch Einwirkung von Säuren entstehenden Spaltungskörpers ein. —

Indem ich nun die bis jetzt gewonnenen Resultate in Erwägung ziche, glaube ich folgern zu dürfen, dass durch ein eingehenderes Studium der verschiedenen, aus dem Zerfalle des Hesperidins durch Säuren wie Alkalien hervorgehende Zersetzungspprodukte, welche in Kurzem in der nöthigen Menge zur Verfügung stehen dürften, völlige Klarheit über dessen Constitution zu erlangen sein wird, worüber ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

1) Bericht d. d. Chem. Gesellsch. 1875 S. 515.

Ueber die früher mit Hesperidin als zusammengehörig bezeichneten Substanzen, das Bergapten Riker's, das Hesperidin de Vry's, sowie über den sogenannten Hesperidinzucker Dehn's füge ich hier zur Klärung noch einige berichtigende Bemerkungen an:

Was zunächst das Bergapten anlangt, so kann wohl, nachdem die Identität des Hesperidins von Lebreton und dem von Pfeffer festgestellt, dessen Zusammensetzung und Glykosidnatur erkannt ist, eine Verwechslung oder Zusammengehörigkeit beider keine Frage mehr bilden. Ohme und Mulder haben bereits für Bergapten die Formel = $C_9H_6O_3$ ¹⁾ aufgestellt.

Auch nach einer von mir geschehenen Vergleichung stimmt allerdings die Form der nadelförmigen Krystalle von Bergapten und Hesperidin, beide aus alkoholisch-alkalischer Lösung durch Säure ausgeschieden vollständig überein — Bergapten färbt sich jedoch durch Alkalien nicht gelb und ist leicht sublimirbar. —

Ueber das Hesperidin de Vry's und den daraus dargestellten mit Mannit isomeren Hesperidinzucker Dehn's geht aus meinen Versuchen entscheidend hervor, dass letzterer mit dem Hesperidin von Lebreton — Pfeffer Nichts gemein hat: der von mir bei der Spaltung des reinen Hesperidins erhaltene Zucker verhält sich völlig analog wie Glykose, ist gährungsfähig, dextrogyr, reducirt aufs Vollständigste alkalische Kupferoxydlösung mit völlig übereinstimmenden Resultaten, schwärzt Wismuthoxydhydrat beim Kochen in alkalischer Lösung und bildet mit Salpetersäure behandelt reichlich Oxalsäure.

Dehn beschreibt seinen aus einem bitter schmeckenden, gelblich gefärbten, nicht näher identificirten Körper hergestellten sogenannten Hesperidinzucker als nicht gährungsfähig, alkalische Kupferlösung unvollständig und erst nach länge rem Kochen mit Alkalien reducirend — mit Salpetersäure eine Nitroverbindung aber keine Oxalsäure bildend, leicht kry stallisirend.

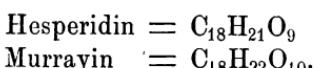
Ist deshalb das Hesperidin de Vry's nicht als ein mit einen mannitähnlichen Zuckerart verunreinigtes Hesperidin oder Murrayin aufzufassen, wozu dessen Darstellung — Auskristallisi-

1) Husemann, Pflanzenstoffe 1871 S. 710.

siren aus dem zuckerreichen Destillationsrückstande der Blüthen von *Citrus decumana* — etwa Veranlassung geben könnte, so wäre es als ein drittes Glykosid der Familie der Hesperideen zu betrachten, welches durch weitere Untersuchungen jener Blüthen erst noch zu constatiren wäre.

Auch mit dem gleichfalls von de Vry aus den Blüthen einer Hesperidee gewonnenen Murrayin kann der von Dehn verarbeitete Körper nur im obigen Sinne zusammengehören, da Murrayin nach Blas¹⁾ bei der Spaltung Glykose bildet. —

Mit der Zutheilung des Hesperidins zu den Glykosiden, der aromatischen Reihe angehörend, reiht sich dasselbe innerhalb der Familie der Hesperideen zunächst dem Murrayin an und steht diesem auch in seiner Zusammensetzung ziemlich nahe:



Beide unterscheiden sich durch das Verhalten der Spaltungskörper, welche durch Einwirkung von Säuren entstehen.

Derjenige des Murrayins — das Murrayetin zeigt in Lösungen starke blaue Fluorescenz, welche Eigenschaft dem Spaltungskörper des Hesperidins nicht zukommt. Das Murrayetin wird durch Eisenchlorid blaugrün, der Spaltungskörper des Hesperidins tief rothbraun gefärbt.

Doch scheint aus dem übrigen Verhalten dieser Glykoside, soweit über Murrayin bis jetzt Angaben vorliegen, eine gewisse Analogie kaum zu erkennen zu sein. —

Znm Schlusse folgen die Untersuchungsresultate in kurzer Uebersicht:

1) Das Hesperidin von Brandes, Lebreton, Jonas, Pfeffer ist identisch;

Widnmann's, Landerer's Angaben beziehen sich auf nicht mit Hesperidin zusammengehörige Stoffe;

Riker's Hesperidin — gleich dem Bergapten Ohme's ist ein chemisch gänzlich verschiedener Körper.

2) Das Hesperidin de Vry's muss entweder als Gemenge oder als ein drittes von dem Hesperidin Lebreton's und

1) Zeitschr. f. Chemie 1869. S. 316.

dem Murrayin verschiedenes, jedoch nicht näher zu identificirendes Glykosid der Familie der Hesperideen betrachtet werden;

der sog. Hesperidinzucker hat mit Hesperidin Nichts gemein; bei der Spaltung des Hesperidins resultirt Glykose.

- 3) Das Hesperidin von Lebreton-Pfeffer ist ein Glykosid; dessen procentische Zusammensetzung und die sich abspaltenden Zersetzungspredkte berechtigen vorerst zur Annahme der Formel $C_{18}H_{21}O_9$ als dessen Moleculargrösse entsprechend.
- 4) Ausser Glykose entsteht durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Hesperidin ein in völlig reinem krystallisirtem Zustande dargestellter Spaltungskörper, dessen procentische Zusammensetzung zunächst durch die Formel $C_{12}H_{11}O_4$ ausgedrückt erscheint.
- 5) Das Hesperidin sowohl wie dessen Spaltungskörper erleiden durch Einwirkung von Alkalien rasch ein Zerfallen des Moleküls; unter den hiebei entstehenden Zersetzungspredkten ist ein alkoholartiger, flüchtiger Körper, durch eigenartigen intensiven Geruch ausgezeichnet und eine wohlcharakterisierte Säure nachgewiesen.

Als Endproduct der Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin resultirt Protocatechusäure.

Nachtrag zur Sitzung vom 13. December 1875.

In der Druckerei sind die zwei folgenden Mittheilungen, welche in der Sitzung vom 13. December 1875 vorgelegt und sofort auch einzeln gedruckt und versandt wurden, beim Zusammenstellen des Satzes übersehen worden. Sie werden darum hier nachgetragen.*

Herr Prof. Gordan

trug vor:

Ueber einen Satz von Hesse.

Im 42. und 56. Bd. des Crelle'schen Journals *) hat Hesse folgenden Lehrsatz ausgesprochen:

„Verschwindet die Hesse'sche Determinante Δ_f einer homogenen ganzen Funktion f von r Variabeln:

*) Vgl. Salmon's (Fiedler) Algebra der lin. Transformationen pg. 103 u. s. f.

$x_1, x_2 \dots x_r$

identisch, so besteht zwischen ihren Differentialquotienten $\frac{df}{dx^i}$ eine homogene lineare Relation mit constanten Coëfficienten

$$I. \quad f_y = 0.$$

Diesen Satz allgemein zu beweisen, ist bis jetzt noch nicht gelungen; nur in den allereinfachsten Fällen, nämlich für die cubischen ternären und quaternären Formen hat Pasch den Beweis erbracht *).

Die Bedingungen, in welche Sylvester im phil. Magazine **) die Formel I. aufgelöst hat, sind allerdings für deren Existenz hinreichend, doch sie sind viel zu zahlreich und hängen von einander ab; der Hesse'sche Satz bezweckt eben, mit einer geringeren Anzahl Relationen auszukommen.

Herr Nöther hat mich nun durch Mittheilung von wesentlichen Eigenschaften der Hesse'schen Determinante zur Aufsuchung des Beweises angeregt.

Dieser Versuch ist mir wenigstens für die ternären Formen gegückt. Ein Theil der dabei angewandten Schlüsse lässt sich auch unverändert bei Formen mit mehr als drei Veränderlichen anwenden und erledigt schon die cubischen Formen überhaupt. Das hierbei angeschlagene Verfahren erlaube ich mir, der geehrten Gesellschaft kurz zu skizziren.

Die ternäre Form f , von der wir annehmen, dass

$$I. \quad \Delta_f = 0$$

ihre Hesse'sche Determinante verschwindet, braucht nicht irreductibel zu sein, sondern kann das Produkt von anderen Formen sein. Wir wollen ihre irreducibeln Factoren durch

$$A_1, A_2 \dots A_g$$

bezeichnen und:

$$II. \quad f = A_1^{q_1} A_2^{q_2} \dots A_g^{q_g}$$

setzen. -- Es handelt sich nun zunächst darum, aus der Formel I. Eigenschaften für diese Faktoren A abzuleiten, nämlich dass die Hesse'sche Form jedes A_i derselben zum Faktor hat.

$$III. \quad \Delta_{A_i} = A_i \cdot \mathfrak{Q}$$

Zu dem Ende muss man die Hesse'sche Form Δ_T eines Produktes

*) Crelle's Journal. Bd. 80.

**) Ser. IV, Fol. 5.

$$L^\mu M = T$$

bilden. Man gelangt dazu, indem man vorerst die 2te Palare:

$$T_{y^2}$$

aufstellt; die Hesse'sche Determinante von T_{y^2} in Bezug auf die y ist nämlich identisch mit Δ_T .

Es ist nun:

$$\text{IIIa. } T_{y^2} = \lambda_1 L^\mu M_{y^2} + \lambda_2 L^{\mu-1} M L_{y^2} + \lambda_3 L^{\mu-1} L_y M_y \\ + \lambda_4 L^{\mu-2} M L_y^2$$

wo die λ numerische Coefficienten bedeuten, welche, wenn l und m die Grade von L und M sind, die Werthe besitzen:

$$\text{IIIb. } \lambda_1 = m \cdot (m-1); \lambda_2 = l(l-1)\mu; \lambda_3 = 2lm\mu \\ \lambda_4 = l^2\mu(\mu-1).$$

Wir ordnen nun die Hesse'sche Form von T_{y^2} nach Potenzen und Produkten der λ , schreiben also:

$$\Delta_T = \Sigma_p 6L^{3\mu-p_2-p_3-2} p_4 M^{p_2+p_4} \frac{1}{p_1! p_2! p_3! p_4!} \Delta_p \lambda_1^{p_1} \lambda_2^{p_2} \lambda_3^{p_3} \lambda_4^{p_4}$$

und untersuchen die Entwicklungs-Coefficienten Δ_p .

Diese verschwinden nun:

- 1) wenn $p_4 > 1$
- 2) " $p_4 = 1; p_3 > 0$
- 3) " $p_3 > 2$

und haben $L^{3\mu-2}$ zum Faktor:

- 1) wenn $p_4 = 1; p_3 = 0; p_1 > 1$
- 2) " $p_4 = 0; p_1 > 0$

ist. Ausser diesen Coefficienten giebt es nur noch 5, nämlich die der Produkte:

$$\lambda_2^2 \lambda_4; \lambda_1 \lambda_2 \lambda_4; \lambda_2^3; \lambda_2^2 \lambda_3; \lambda_2 \lambda_3^2,$$

so dass man für Δ_T den Ausdruck schreiben kann:

$$\text{IV. } \Delta_T = \left\{ \begin{array}{l} 3\lambda_2^2 \lambda_4 L^{3\mu-4} M^3 T_1 \\ + 6\lambda_1 \lambda_2 \lambda_4 L^{3\mu-3} M^2 T_2 \\ + \lambda_2^3 \cdot L^{3\mu-3} M^3 T_3 + A L^{3\mu-2} \\ + 3\lambda_2^2 \lambda_3 L^{3\mu-3} M^2 T_4 \\ + 3\lambda_2 \lambda_3^2 L^{3\mu-3} M T_5 \end{array} \right.$$

wo die Grössen:

$$3T_1; bT_2; T_3; 3T_4; 3T_5$$

die Coefficienten von

$$\lambda_2^2 \lambda_4; \lambda_1 \lambda_2 \lambda_4; \lambda_2^3; \lambda_2^2 \lambda_3; \lambda_2 \lambda_3^2$$

in der Hesse'schen Determinante der Form:

$$V. \quad \lambda_1 M_{y_2} + \lambda_2 L_{y_2} + \lambda_3 L_y M_y + \lambda_4 L^2 y = U$$

bedeuten. T_3 ist die Hesse'sche Determinante Δ_L , während man für die übrigen Coefficienten leicht folgende Ausdrücke berechnen kann:

$$3T_1 = L\Delta_L; \quad 6T_2 = -M\Delta_L + BL; \quad 3T_4 = M\Delta_L \\ 12T_6 = M^2\Delta_L + CL.$$

Trägt man in IV. sowohl diese Werthe als auch die Werthe für λ aus III.b ein, so wird:

$$\Delta_T = DL^{3\mu-2} + L^{3\mu-3} M^3 \Delta_L \{ (m+l\mu)(m-1+\mu(l-1)) + \mu \}$$

woraus sich der Satz ergiebt:

„Verschwindet die Hesse'sche Form eines Produktes

$$L^\mu M$$

und haben L und M keinen gemeinsamen Faktor, so ist Δ_L durch L theilbar.“

Er lehrt, dass für alle irreducibeln Faktoren A_i von f die Form Δ_{A_i} durch A_i theilbar ist; w. z. b. w.

Ich will zeigen, dass sie sämmtlich linear sind, indem ich den Satz beweise, dass jede irreducible Funktion $\varphi(x)$, welche die Identität befriedigt:

$$V. \quad \Delta_\varphi = A\varphi$$

linear ist. —

Zunächst sieht man nämlich aus der Irreducibilität von φ , dass nicht für alle Werthe von x , welche $\varphi = 0$ machen, auch die partiellen Differentialquotienten $\frac{d\varphi}{dx_i}$ verschwinden.

Ich wähle 3 Werthe $\xi, \xi\eta, \xi\zeta$ der Art, dass:

$$VI. \quad \varphi(\xi) = 0; \quad \varphi_\eta(\xi) = 0; \quad \varphi_\zeta(\xi) \leq 0$$

ist und multiplicire V. mit $(x\eta\zeta)^2$.

Es entsteht dann die Formel:

$$VII. \quad \Delta_\varphi (x\eta\zeta)^2 = \begin{vmatrix} \varphi & \varphi_\eta & \varphi_\zeta \\ \varphi_\eta & \varphi_{\eta^2} & \varphi_{\eta\zeta} \\ \varphi_\zeta & \varphi_{\eta\zeta} & \varphi_{\zeta^2} \end{vmatrix} = A(x\eta\zeta)^2 \varphi,$$

welche zeigt, dass für $x = \xi$:

$$\varphi_{\eta^2}(\xi) = 0$$

ist. Setzt man in VII. statt $x: \xi + \lambda\eta$ und sodann der Reihe nach die Entwicklungs-Coefficienten der einzelnen Potenzen von

λ auf beiden Seiten einander gleich, so erhält man eine Reihe von Relationen, aus denen folgt, dass:

$$\varphi_{\eta^3}(\xi) = \varphi_{\eta^4}(\xi) = \dots = 0,$$

dass also für jeden Werth von λ

$$\varphi(\xi + \lambda\eta) = 0$$

ist. Somit hat $\varphi(x) = 0$ mit $(x\xi\eta) = 0$ eine unendliche Anzahl von Werthen gemeinsam, $\varphi(x)$ ist also durch $(x\xi\eta)$ theilbar und stimmt wegen seiner Irreducibilität damit überein. Hieraus folgt, dass $\varphi(x)$ linear ist und dass also f nur aus linearen Faktoren A_i besteht.

Die Hesse'sche Determinante von f ist gleichzeitig Funktionaldeterminante der partiellen Differentialquotienten von f ; da sie verschwindet, so sind dieselben durch eine Relation verbunden und somit auch drei beliebige Polaren:

$$f_\xi, f_\eta, f_\zeta$$

Man kann nun leicht zeigen, dass diese Relation homogen und algebraisch ist, ich will sie durch:

$$\text{VIII. } F = (p_1 f_\xi + p_2 f_\eta + p_3 f_\zeta)^\mu = 0$$

bezeichnen. —

Diese Polaren f_ξ, f_η, f_ζ besitzen sämmtlich den Faktor:

$$\text{IX. } S = A_1^{e_1-1} A_2^{e_2-1} \dots A_g^{e_g-1}$$

ich will:

$$f_\xi = S\alpha_1; f_\eta = S\alpha_2; f_\zeta = S\alpha_3$$

setzen und erhalte somit die Formeln:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= e_1 A_{1,\xi} A_2 \dots A_g + \dots + e_g A_1 \dots A_{g-1} A_{g,\xi} \\ X. \quad \alpha_2 &= e_1 A_{1,\eta} A_2 \dots A_g + \dots + e_g A_1 \dots A_{g-1} A_{g,\eta} \\ \alpha_3 &= e_1 A_{1,\zeta} A_2 \dots A_g + \dots + e_g A_1 \dots A_{g-1} A_{g,\zeta} \end{aligned}$$

$$\text{XI. } F(\alpha) = (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3)^\mu = \Sigma_x (\frac{\mu}{x}) C_x p_x^\mu = 0,$$

wo die Coefficienten C_x die binären Formen:

$$\text{XII. } C_x = (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2)^{\mu-x} p_3^x$$

von α_1 und α_2 bedeuten.

Ich will nun die Werthe von ξ, η, ζ so wählen, dass:

$$\text{XIII. } A_{1,\xi} = A_{1,\eta} = 0; A_{1,\zeta} \geq 0.$$

Die Grössen α_1 und α_2 sind dann durch A_1 theilbar, C_x besitzt den Faktor $A_1^{\mu-x}$ und α_3 ist nicht durch A_1 theilbar. — Es mögen nun

$C_{\nu+1} = C_{\nu+2} = \dots = C_\mu = 0$
sein, während $C_\nu \geq 0$ ist.

Da die Formen:

$$C_0, C_1, \dots, C_{\nu-1}$$

den Faktor $A_1^{\mu-\nu+1}$ besitzen und α_3 nicht durch A_1 theilbar ist, so muss C_ν gleichfalls durch $A_1^{\mu-\nu+1}$ theilbar und daher mindestens einer seiner linearen Faktoren, etwa

$$q_1\alpha_1 + q_2\alpha_2$$

durch A_1^2 theilbar sein. Bezeichnen wir nun

$$\text{XIV. } q_1\xi + q_2\eta = y,$$

so ist nach XIII.:

$$A_{1,y} = 0,$$

und wir wollen annehmen, dass auch:

$$\text{XV. } A_{2,y} = A_{3,y} = \dots = A_{\nu,y} = 0$$

ist, dagegen:

$$\text{XVI. } A_{\nu+1,y} \geq 0; A_{\nu+2,y} \geq 0 \dots A_{g,y} \geq 0$$

ist. Es ist dann:

$$q_1\alpha_1 + q_2\alpha_2 = A_\varrho \dots A_\nu \{ \varrho_{\nu+1} A_{\nu+1,y} A_{\nu+2} \dots A_g \dots \varrho_g A_{\nu+1} \dots A_{g-1} A_{g,y} \}$$

da dieser Ausdruck durch A_1^2 theilbar ist, so ist der eingeklammerte Ausdruck durch A_1 theilbar und somit

$$A_{\nu+1,y} \dots A_{g,y} \{ \varrho_{\nu+1} + \dots + \varrho_g \} = 0.$$

Diess widerspricht aber den Ungleichungen XVI. Hieraus folgt, dass $\nu = g$ ist, somit sind alle $A_{i,y} = 0$, es ist daher

$$q_1\alpha_1 + q_2\alpha_2 \equiv 0,$$

also auch:

$$f_y = 0.$$

Setzt man

$$f = a_x^n,$$

so wird für beliebige Werthe von ξ, η

$$\begin{aligned} f(\xi\eta y)^n &\equiv (a_\xi(x\eta y) - a_\eta(x\xi y) + a_y(\xi\eta x))^n \\ &\equiv (a_\xi(x\eta y) - a_\eta(x\xi y))^n \end{aligned}$$

eine binäre Form von:

$$(x\eta y) \text{ und } (x\xi y).$$

Verschwinden die Underdeterminanten von Δ_1 , so verschwindet auch die Hesse'sche Determinante dieser binären Form.

In diesem Falle ist f die Potenz einer linearen Form.

Herr Prof. Klein in München
hatte folgende Mittheilung eingesandt:

Ueber eine Relation zwischen den Singularitäten
einer algebraischen Curve.

Man hat verschiedentlich vermuthet, dass der von den Curven dritter Ordnung bekannte Satz, demzufolge von den neun bei ihnen vorhandenen Wendepuncten nur drei und immer drei reell sind, einer Erweiterung fähig sei (vergl. z. B. Salmon's höhere Curven p. 249. Schluss). Bei Curven nter Ordnung schien, nach den bekannten Beispielen zu urtheilen, immer höchstens der dritte Theil aller überhaupt vorhandenen Wendungen reell sein zu können. In der That hat Zeuthen für Curven vierter Ordnung die Richtigkeit dieser Auffassung bewiesen, indem er sie als Corollar aus einem allgemeineren Satze ableitete, der die Existenz von immer vier reellen Doppeltangenten erster Art bei den Curven vierter Ordnung aussagte. (Comptes Rendus, Juli 1873. Math. Annalen VII. p. 410 ff.) Als Doppeltangenten erster Art sind dabei diejenigen bezeichnet, welche denselben Curvenzug zweimal berühren, sowie diejenigen, welche isolirt sind. Je zwei Wendungen eines Curvenzuges geben aber zu einer Doppeltangente erster Art mit reellen Berührungs punkten Anlass und somit gibt es im Maximum 8 Wendungen. Ueberhaupt wird man Zeuthen's Satz so aussprechen können:

Bei Curven vierter Ordnung (ohne Doppelpunct) ist die Zahl der reellen Wendungen vermehrt um die Zahl der isolirten reellen Doppeltangenten gleich acht.

In dieser Form ist er nun, wie ich zeigen werde, unmittelbar der Erweiterung auf Curven n. Ordnung fähig:

Ist bei einer Curve n. Ordnung ohne singulären Punct w' die Zahl der reellen Wendungen, t'' die Zahl der isolirten reellen Doppeltangenten, so hat man:

$$w' + 2t'' = n(n - 2).$$

Als Corollar dieses Satzes kann man dann den Satz von der Realität dreier Wendungen bei den Curven dritter Ordnung auf fassen, sofern bei ihnen überhaupt keine Doppeltangenten auftreten.

Man kann aber auch leicht die Modificationen angeben die diese Formel bei dem Auftreten singulärer Punkte erfordert, und nimmt man insbesondere an, dass bloss einfache Doppel- und Rückkehrpunkte vorhanden sind, so erhält man:

Haben n , w' , t'' die Bedeutung wie oben, und ist

k die Classe, r' die Zahl der reellen Spitzen, d'' die Zahl der reellen, isolirten Doppelpuncte, so hat man:

$$n + w' + 2t'' = k + r' + 2d''.$$

Der Beweis zunächst der ersten Formel lässt sich ganz in der Weise führen, wie dies von Zeuthen bei seinem Theoreme geschehen.

Man zeigt vor Allem, dass

$$w' + 2t''$$

bei Curven n. Ordnung, so lange man Curven ohne singuläre Puncte betrachtet, eine constante Zahl ist. Man kann nämlich von jeder Curve der gemeinten Art zu jeder anderen continuirlich übergehen, indem man nur zweierlei singuläre Curven überschreitet:

1) solche, die einen Doppelpunct haben

2) solche, bei denen 2 Wendungen zusammenrücken.

Im ersten Falle bleibt w' und t'' , jedes für sich, ungeändert. Ein Doppelpunct absorbirt freilich, wenn er reell und nicht isolirt ist, zwei reelle Wendungen; löst man ihn aber wieder auf, so erscheinen diese Wendungen von Neuem. Im zweiten Falle verschwinden (sofern man den Uebergang in geeignetem Sinne bewerkstelligt denkt) zwei der reellen Wendungen, es entsteht aber eine neue isolirte Doppeltangente, und die Summe $w' + 2t''$ bleibt ungeändert.

Den sonach constanten Werth von $w' + 2t''$ bestimme man an einem Bespiele.

Sei n eine gerade Zahl $= 2\mu$. Dann construire ich ein passendes Beispiel folgendermassen: Ich nehme μ Kegelschnitte in solcher gegenseitiger Lage an, dass jeder jeden anderen in vier reellen getrennten Puncten schneidet. Zu diesem Zwecke denke man sich etwa μ concentrische, congruente Ellipsen, deren Hauptachsen gleiche Winkel mit einander bilden. Die durch diese μ Kegelschnitte vorgestellte Curve hat

$$2\mu(\mu - 1) = \frac{n(n - 2)}{2}$$

nicht isolirte Doppelpuncte. Auf jeden derselben wende ich den bekannten Auflösungsprocess an. Dann entsteht eine Curve mit $n(n - 2)$ reellen Wendungen, von der man sich leicht überzeugt, dass sie keine isolirten Doppeltangenten besitzt. Denn die Doppeltangenten der in μ Kegelschnitte zerfallenen Curve sind diese:

1) die $\frac{1}{2} n(n - 2)$ gemeinsamen Tangenten je zweier Kegelschnitte,

2) die zweifach zählenden $\frac{1}{2} n(n-2)$ ($n-4$) Tangenten, welche man von den Durchschnittspuncten zweier Kegelschnitte an einen dritten legen kann.

3) die vierfach zählenden $\frac{1}{8} n(n-2)(n^2-2n-9)$ Verbindungslien der genannten Durchschnittspuncte unter einander.

Wie sich diese Doppeltangenten bei Auflösung der Doppelpuncte verhalten, ist leicht zu übersehen; zum Theil bleiben sie reell, zum Theil werden sie imaginär; aber keine Doppeltangente wird isolirt.

Demnach hat man im Beispiele

$$w' = n(n-2), t'' = 0$$

und also, was zu zeigen war:

$$w' + 2t'' = n(n-2)$$

Zugleich ist gezeigt, dass, für ein gerades n , Curven mit der Maximalanzahl reeller Wendungen, $n(n-2)$, wirklich existiren.

Ist n ungerade, so ergibt sich ein geeignetes Beispiel folgendermassen. Sei $n=2\mu+1$. So nehme man $\mu-1$ Kegelschnitte in der soeben angegebenen Lage und ergänze sie durch eine C_3 , welche in der Art gelegt ist, dass sie die Kegelschnitte in je 6 reellen Puncten schneidet. Dann kommen, in Anbetracht der drei reellen Wendungen, welche die C_3 an sich besitzt, dieselben Zahlenresultate wie bei geradem n :

Auch bei ungeradem n kann die Maximalanzahl $n(n-2)$ der reellen Wendepuncte auftreten. Die Zahl der reellen Wendungen kann aber auch nie geringer sein als Drei.

Denn drei Wendungen zum Mindesten werden durch den in einem solchen Falle immer auftretenden unpaaren Curvenzug gefordert.

Um nun die allgemeinere Formel:

$$n + w' + 2t'' = k + r' + 2d''$$

abzuleiten, lasse man die Curve mit singulären Puncten aus der allgemeinen Curve durch continuirlichen Uebergang entstehen.

Sei

d' die Zahl der reellen, nicht isolirten Doppelpuncte, welche die Curve erhält,

d'' die Zahl der isolirten,

d''' die Zahl der imaginären Doppelpuncte.

Sei ferner

r' die Zahl der reellen

r'' der imaginären Spalten.

Diese Singularitäten üben auf w' und t'' folgende Reduktionen aus:

Jeder der d' Doppelpuncte und jede der r' Spalten vermindert w' um zwei Einheiten.

Je zwei conjugirt imaginäre Doppelpuncte d''' absorbiren zwei, je zwei conjugirt imaginäre Spalten r'' absorbiren drei Doppeltangenten t'' . Es fallen dann nämlich zwei, bez. drei dieser Doppeltangenten mit der reellen Verbindungsline der beiden Doppelpuncte, bez. der beiden Spalten zusammen, wie man dies z. B. bei Curven vierter Ordnung übersicht.

Dementsprechend hat man:

$$w' + 2t'' = n(n-2) - 2d' - 2r' - 2d''' - 3r''.$$

nun ist aber, nach den Plücker'schen Formeln:

$$\begin{aligned} k = n(n-1) &- 2(d' + d'' + d''') \\ &- 3(r' + r'') \end{aligned}$$

und also:

$$n + w' + 2t'' = k + r' + 2d'',$$

was zu beweisen war.

Aus dieser Formel kann man z. B. folgende Folgerung ziehen: Es sei eine complexe Curve von der Ordnung μ gegeben, d. h. eine Curve, deren Gleichung complexe Coefficienten besitzt. Dieselbe wird eine Anzahl isolirter reeller Puncte und isolirter reeller Tangenten enthalten. Zwischen beiden finden wir eine Relation. Man vereinige nämlich die gegebene Curve mit der conjugirt imaginären. So hat man eine Curve von der Ordnung 2μ , von der Classe $2\mu(\mu-1)$, für welche die gemeinten isolirten Puncte isolirte Doppelpuncte, d'' , die gemeinten isolirten Tangenten isolirte Doppeltangenten, t'' , vorstellen. Die Zahlen w' und r' sind beide gleich Null. Somit kommt:

$$\mu + t'' = \mu(\mu-1) + d''.$$

Bei einem complexen Kegelschnitte z. B. können 0, 2, 4 Puncte reell sein, dann sind auch bez. 0, 2, 4 Tangenten reell. Bei einer complexen Curve dritter Ordnung sind die zusammengehörigen Zahlen reeller Puncte und reeller Tangenten 1, 3, 5, 7, 9 und bez. 4, 6, 8, 10, 12 u. s. f. —

Endlich kann man die gewonnene Formel auch noch fol-

gendermassen generalisiren. Es sei ein Netz von Curven φ und eine Curve f gegeben. So sei:

N die Zahl der beweglichen Schnittpunkte der φ mit f;

K die Anzahl derjenigen φ , welche, durch einen beliebigen festen Punct hindurchgehend, f berühren;

W' die Zahl derjenigen reellen φ , welche f osculieren;

T'' die Zahl solcher reeller φ , die f in zwei imaginären Punkten berühren;

R' die Zahl der reellen Spitzen von f, mit Ausnahme derjenigen, die etwa Grundpunkte des Netzes sind;

D'' eine Zahl, die aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzt ist. Sie umfasst zunächst die Zahl derjenigen isolirten Doppelpunkte von f, welche nicht Grundpunkte des Netzes sind. Sie umfasst sodann die Anzahl von Malen, dass auf f Paare conjugirt imaginärer Punkte gefunden werden können, durch welche noch ein Büschel von Curven φ des Netzes hindurchgeht. Dann hat man immer:

$$N + W' + 2 T'' = K + R' + 2 D''.$$

Der Beweis dieser Behauptung ergibt sich einfach, indem man die Curven φ in bekannter Weise zu einer eindeutigen Umformung von f verwendet und für die transformirte Curve den oben abgeleiteten Satz anschreibt.

München 10. Dec. 1875.

Sitzung vom 14. Februar 1876.

Herr Prof. Wintrich

zeigte:

1) Eine sinnreich construirte, in Journalen bereits abgebildete Transplantationsscheere aus dem Atelier von J. Weiss & Son (Strand 62 London). Er hält aber nicht viel von der noch so geschickt ausgeführten Transplantation, da die damit erzeugten Narben nicht genügenden Widerstand bieten.

2) Seine zu irgendwelcher Ocularuntersuchung dienlichen Kugelapparate mit entsprechenden Reflectoren aus silberbelegten Uhrgläsern und eigens mit bequemer und sicherer Regulirung der Flamme versehenen Ligroinlämpchen. Diese Kugelapparate sind sogar mit Kerzenlicht brauchbar und relativ so klein,

dass selbe — bequem an einer Stirnbinde — zur directen Beleuchtung verwendet werden können.

An dem noch kleineren mit einer starken Linse versehenen Beleuchtungsapparate des Demarquay'schen Endoskopes tadelt der Vortragende die innerhalb einiger Sekunden eintretende starke Erhitzung des ganzen Apparates, welche bei einiger Unvorsichtigkeit während einer Exploration bedenkliche Folgen für den Patienten haben kann.

3) Zur Endoskopie kann man sich — mit wenigstens gleich gutem Erfolge —, jedenfalls aber viel einfacher, wohlfeiler und für den Kranken sicherer — geeigneter Glasröhren bedienen. Diese sind an ihrer Innenfläche mit einem matten, schwarzen Lack gleichmässig überzogen. Eine solche Röhre von nur 4 Millimeter Lumen gestattet dem in solchen Untersuchungen geübten Beobachter bis in eine Tiefe von 30 Centimeter zu sehen und zwar genügt schon die Flamme einer guten Kerze und ein fein polirter, mit Silber belegter und sonst passender Reflector, um in solcher Distanz noch deutlich zu sehen.

Eine intensivere Lichtquelle und weitere oder kürzere Röhren erleichtern natürlich eine solche Ocularuntersuchung.

Dann sprach

Herr Prof. Reess

über Heliotropismus und Geotropismus von Pflanzenteilen, erläutert durch Experimente mit Mucorinen.

Hierauf berichtete

Herr Dr. G. du Plessis

über:

Arcellina marina gen. et spec. nov.? eine neue Rhizopodenform, aus der Familie der Arcellideen.

Um verschiedene kleine Seethiere im Leben zu erhalten und so dauernd der Beobachtung zugänglich zu machen, ist es das bequemste, dieselben in kleinen, hermetisch geschlossenen Flaschen aufzubewahren. Man hat nur nöthig, eine nicht zu grosse Menge grüner Algen in die zu drei Vierteln mit Seewasser erfüllten Gefässe zu bringen; alsdann bedeckt sich der Boden solcher Aquarien sehr bald mit einem Niederschlag, welcher aus zahlreichen pflanzlichen und thierischen Ueberresten besteht.

Zu diesem Niederschlag treten nun nach und nach Diato-

meen, Würmer, Entomostraken, Infusorien und Rhizopoden, zumal Foraminiferen, auf.

Unter den letzteren fand ich stets die orangerothen Kugeln der *Gromia oviformis* (Dujardin) und zwar gewöhnlich in zahlreichen Exemplaren, sowohl im Detritus als auf den Algen oder an den Gefässwänden kriechend.

Zugleich fielen mir ähnliche aber viel grössere graugelbe Kugeln auf, welche ebenfalls oft an der Glaswand bis zum Wasserspiegel emporkletterten und die ich als *Arcellina marina* bezeichnen will.

Schon mit der Lupe konnte man die aus einer winzig kleinen Oeffnung ausstrahlenden Pseudopodien als weissliche Streifen bemerkten, wie sie ähnlich, aber in kleinerem Maasstabe, die Gromien aufweisen.

In der That glaubte ich auch zuerst nur eine grosse Abart derselben vor mir zu haben; nachdem ich aber gelegentlich einige Exemplare unter dem Mikroskope zergliedert hatte, fand ich ihre Hülle von feinen Poren durchsetzt, was bei *Gromia* nicht der Fall ist.

Die Frage, ob diese Wesen zur Foraminiferengattung *Orbulina* zu rechnen seien (deren kuglige Hülle ja ebenfalls durchlöchert ist), konnte ich damals nicht beantworten wegen Mangels an der nöthigen Literatur.

Diese Lücke hatte ich in Erlangen Gelegenheit auszufüllen; eine erneute Untersuchung zeigte mir bald, dass dieses Thierchen weder eine *Gromia* noch eine *Orbulina*, überhaupt keine Foraminifere sei, sondern eine wahrscheinlich neue Arcellide mit kugliger durchlöcherter Schale, ein Merkmal, durch welches sich dieselbe von den verwandten Gattungen sofort unterscheidet.

Zwei Monate lang, nämlich im November und December, konnte ich meine Beobachtungen fortsetzen, bis bei plötzlich einfallender strenger Kälte das Seewasser wiederholt einfroh und endlich durch Zersetzung vieler abgestorbener Thiere verdarb.

Wenn meine Beobachtungen über die fraglichen Wesen dadurch abgebrochen wurden, so halte ich dennoch eine Mittheilung der gewonnenen Resultate für nicht ganz werthlos, da meines Wissens bis jetzt keine lebende marine Arcellide bekannt geworden ist.

1. Vorkommen. An der italienischen und südfranzösischen Küste findet man unsere Thierform überall, auf Algen, im Sand und im Detritus an ruhigen seichten Stellen.

2. Form und Farbe. Die Grösse der Thierchen variiert zwischen weiten Grenzen. Während die jüngsten kaum einige Mikra messen, sind die erwachsenen Exemplare im Allgemeinen stecknadelkopfgross. Einzelne wachsen sogar bis zur Grösse eines Hanfkorns heran. Ihre Form ist meist die einer Kugel; sehr grosse Exemplare erscheinen jedoch oft eiförmig. Die Farbe ist gewöhnlich ein gelbliches Grau, das aber oft ins Schwarze oder Rostfarbene übergeht, je nachdem die Thiere dunklere oder hellere Nahrungsmittel aufgenommen haben. Wenn z. B. im Bodensatze Diatomeen vorherrschen, so erscheinen die Thiere rostbraun. Streut man Karmin ins Wasser, welches stets gierig aufgenommen wird, so werden sie röthlich, da die Schale durchsichtig genug ist, um jede Farbe des Inhalts durchschimmern zu lassen.

3. Anatomisches. Die dünne, biegsame, durchsichtige Schale besitzt, wie oben bemerkt, nur eine einzige Oeffnung zum Austritt der Pseudopodien. Dieselbe scheint bald rund, bald oval, bald gefaltet, je nachdem sie mehr oder weniger geöffnet ist. Sie steht auf einem durch die ringförmige Verdickung der Ränder gebildeten konischen Vorsprunge, der gelegentlich etwas eingezogen wird.

Behandelt man die Kugel mit Natronlauge, so wird der Inhalt gelöst und die hyaline Hülle bleibt zurück. Mustert man solche oder frische zerpresste Individuen mit Tauchlinsen, so zeigt sich, dass die Hülle mit zahlreichen unregelmässigen Wärzchen besetzt ist, deren jedes von einem fast unmessbar feinen Porenkanal durchlöchert ist, der an dem optischen Querschnitt mit aller Bestimmtheit erkannt wird. Nie jedoch treten Pseudopodien durch diese Kanäle heraus, wohl aber imbibiren sie sich schnell mit Karminlösung, welche auch die dünne Chithülle rosenroth färbt. Zwischen den Wärzchen bemerkt man auch eine feine Streifung, und bei grösseren Exemplaren sieht man — besonders am Mundkegel — dass sich die Schale aus concentrischen Schichten zusammensetzt. Porenkanäle, Streifung und mehrschichtiger Bau sind aber noch nicht sichtbar bei ganz jungen Exemplaren.

Uebt man mit dem Deckglas oder mit einer Nadelspitze einen leichten Druck aus auf die Hülle des lebenden Thieres, so gelingt es, den grössten Theil des halbflüssigen, klebrigen und zähen Inhalts herauszupressen.

Das ausgetretene Protoplasma findet man immer mit unverdauten Speiseresten so sehr überfüllt, dass eine Untersuchung dadurch erschwert wird. Man sieht zuerst nur Diatomeenschalen, Entomostraken, Nematoden und Infusorienhüllen, Stärkekörper, Karminmoleküle: kurz alle organischen Substanzen, die im Niederschlag des Gefässes anzutreffen sind.

Betrachtet man jedoch aufmerksam die ausgetretenen Massen, welche unregelmässige Klumpen bilden, so sieht man, dass nach ihrer Peripherie zu das Protoplasma immer reiner wird, um endlich am äussersten Rande vollkommen klar und homogen zu werden. Die Pseudopodien, die sich sehr bald aus solchen Klumpen erheben, entstammen immer nur der Randzone und sind folglich ebenso glashell und homogen, bis auf einige vergängliche Vacuolen, die man überhaupt in jedem Sarkodestückchen finden kann.

Abgesehen nun von den unverdauten Speiseresten erhält die Hauptmasse dieser Sarkode stets folgende Elemente:

1. Molekularkörnchen (Fett und Pigment).
2. Glanzkörper (Sporen oder Zoosporen nach Greeff).
3. Kerne in maulbeerförmigen Gruppen (woraus nach Greeff die Sporen entstehen).
4. Grosse Keimkugeln (worin sich nach Greeff die Kerne bilden sollen).

Die Molekularkörnchen sind unmessbar klein, stark lichtbrechend und glänzend, mit unregelmässigen, eckigen Contouren. Sie sind zum Theil gelb, zum Theil schwarz. Manche färben sich durch Osmiumsäure tiefschwarz, was auf Fett zu deuten scheint. Sie zeigen die sogenannte Brown'sche Molekularkurbewegung. In die Pseudopodien gelangen sie nie hinein.

Die Glanzkörper oder hyalinen Körper stellen Kugelchen von 0,006 – 0,015 Mm. im Durchmesser dar. Sie sind meist rund, zuweilen oval, selten bisquiförmig, und gleichen ziemlich kleinen Stärkemehlkörnern. Jodtinktur färbt sie aber nur gelb und löst sie bald. Kalilauge macht sie quellen und löst sie ebenfalls. Essigsäure macht sie durchsichtig, löst sie jedoch nicht. Sie sind vollkommen denen gleich, welche Greeff bei der *Pelomyxa palustris*¹⁾ beschrieben und abgebildet hat, und welche er kurzweg Glanzkörper nennt. Er meint, es seien

1) Archiv f. mikroskopische Anatomie. Band 10 Seite 51.

dieselben Zoosporen. Sie färben sich nicht durch Karminlösung.

Die Kerne, welche (wie ich kürzlich las) in ganz übereinstimmender Weise von Greeff l. c. beschrieben worden sind, trifft man constant in allen erwachsenen Individuen, besonders bei älteren an. Sie sind fast alle kugelrund, seltener oval oder unregelmässig, und messen 0,012—0,015 Mm. im Durchmesser. Unter der Tauchlinse erkennt man fast immer eine feine Hülle, einen homogenen Inhalt und einen unmessbar kleinen, mehr oder weniger central gelegenen, das Licht stark brechenden Körper, umringt von einem helleren Hof. Dieses Körperchen, das ich kurzweg als Nucleolus bezeichnen will, färbt sich leicht durch Karmin, doch selten intensiver als der übrige Theil. Diese Gebilde muss ich entweder für Zellen, oder aber mit Greeff lieber für Kerne halten. Für letztere Deutung spricht auch ihr Verhalten gegen Essigsäure, deren Zusatz jedesmal den Nucleolus schärfer hervortreten lässt. Auch vermehren sich diese Gebilde durch Theilung, indem sehr oft der Inhalt sich regelmässig in zwei, vier, acht, seltener dagegen in drei Kügelchen theilt. Diese Tochterkerne durchbrechen alsbald die gemeinsame Hülle und bilden nun, zu Gruppen von 20 - 50 zusammentretend, maulbeerförmige Massen, welche besonders im Centrum der Sarkode vielfach zerstreut zwischen Speiseklumpen liegen. Greeff l. c. glaubt nun, dass diese Kerne sich in Glanzkörper verwandeln können, und die letzteren wieder in Zoosporen, woraus dann die junge Brut entstehen soll. Wir haben bis jetzt nichts Derartiges sehen können. Vielleicht war dazu die Jahreszeit ungünstig.

Die Keimkugeln endlich sind stets nur in geringer Zahl (2—5) vorhanden; sie bestehen bei allen erwachsenen Exemplaren aus sehr ungleich grossen Blasen (sie können ungefähr 0,035—0,75 Mm. messen), die sich äusserst schnell und intensiv durch Karminlösung färben. Man unterscheidet an den kleineren eine zarte, einfach contourirte geschlossene Hülle; an den grösseren ist dieselbe dicker und doppelt contourirt, und zeigt manchmal einen konischen Vorsprung. Sie verhält sich den Reagenzien gegenüber wie Chitin. Der Inhalt aller Blasen besteht nun (im Winter) aus einer hellen Sarkode mit schwach lichtbrechenden Körnchen und mehr oder weniger zahlreichen Vacuolen. Diese Keimkugeln sind dem Kern von Amoeba und Arcella zu vergleichen.

4. Physiologisches. Bewegung und Ernährung.

Um die Pseudopodien zu studieren, nehme man immer die an der Glaswand emporkletternden Individuen; man findet die Thiere sehr häufig in dieser Lage, da sie tagelang brauchen, um an die Wasseroberfläche zu kommen. Mit einer Pipette hebe man schnell die Thierchen heraus, und bringe sie rasch unter das Mikroskop, ehe sie Zeit gehabt haben, ihre Scheinfüßchen wieder einzuziehen. Legt man vorsichtig ein dünnes Deckglas auf, so kann man stundenlang die sonderbare, langsame Formveränderung dieser bis zu drei Körperfurchmessern sich verlängernden Pseudopodien studiren. Sie bilden manchmal blos kurze, wellige Vorsprünge, oft nur längere finger- oder schwertförmige Fortsätze. Sehr oft kommen noch dazu sehr zahlreiche zottenförmige, spitzige Pseudopodien, wie sie bei *Amoeba villosa* und *A. terricola* sich zeigen. Alle diese Pseudopodien sind glashell, enthalten weder Körnchen noch Nahrungsbestandtheile, sondern zeigen nur hier und da an breiter Stelle grosse helle Vacuolen, welche von Zeit zu Zeit wieder verschwinden. Sie verästeln sich nicht, und wenn sie einander begegnen, verschmelzen sie nie. Das Thierchen kann sich damit an allen umgebenden Objecten festkleben. Zu gleicher Zeit besorgen diese Pseudopodien die Nahrungsaufnahme; denn mit dem Aus- und Einreten des Protoplasmas durch die Schalenöffnung werden zugleich unverdaute Speisereste ausgeworfen und Nahrung aufgenommen, letztere oft in grossen Bissen, indem die Mundöffnung sich leicht ausdehnt. Die Lösungsfähigkeit des Protoplasmas ist eine bedeutende, so dass z. B. kleine Krebse und Würmer binnen kurzer Zeit bis auf die einschrumpfende Chitinhülle verdaut werden können. Langsamer werden Diatomeen und Stärkekörner angegriffen; jedoch wird auch deren Inhalt nach und nach gelöst und resorbirt. Hat ein Thier eine beträchtliche Menge organischer Bestandtheile zu sich genommen, so bleibt es manchmal mehrere Tage regungslos am Boden liegen.

5. Fortpflanzung und Entwicklung.

Folgende Arten der Fortpflanzung habe ich beobachtet können:

1. Die Theilung, die künstliche wie die freiwillige, ist leicht zu beobachten. Wenn man durch Druck oder Zerzupfen die Sarcode eines Thieres austreten lässt, so theilt sie sich sogleich in mehrere ungleiche Haufen von unregelmässiger Form,

welche nach Verlauf einiger Zeit sämmtlich das Ansehen von Amoeben bekommen: es entstehen alsbald helle schwertförmige Pseudopodien, und selbst kleine Stückchen, eben gross genug, um ein Stärkemehlkorn aufzunehmen, kriechen umher. Bringt man nun die grösseren Klumpen in feuchte Kammern, so tritt wohl häufig eine mehrtägige Ruheperiode ein; aber schon nach zwölf Stunden zeigt sich ein heller peripherischer Saum, welcher nach 24 bis 36 Stunden als dünne Schale erscheint, die jedoch noch keinen Mundkegel besitzt und auch noch homogen, also ohne Porenkanäle ist. — Auch eine freiwillige Theilung haben wir zu verschiedenen Malen beobachtet, indem wir nämlich vom Boden des Aquariums Doppelkugeln herausfischten. Die letzteren bestanden aus einer grossen Kugel und einer an der Schalenöffnung hängenden kleineren Tochterkugel, wie es ähnlich Cienkowsky und Cohn²⁾ beobachtete. Diese Doppelkugeln brachten wir in kleine mit einigen Algen versehene Aquarien und konnten schon am folgenden Tage eine vollkommene Trennung constatiren.

2. Eine zweite Art der Fortpflanzung ist die durch Sporen oder Keimkugeln. Letztere gleichen ganz den als Kerne beschriebenen Gebilden der Arcellen, Diffugien und Amoeben. Vielleicht sind es auch wirkliche Kerne; da man jedoch stets mehrere in einem Individuum antrifft, da sie ferner sehr ungleich gross sind, auch schon manchmal Chitinkapseln und sogar schon den kegelförmigen Lippenvorsprung aufweisen, da endlich ferner ihr Inhalt Körner und Vacuolen zeigt, so kann ich diese Bildungen kaum für Kerne halten. Damit ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sie durch Theilung eines Kernes entstanden.

3. Auch eine wahre Zygose glaube ich beobachtet zu haben, freilich nur ein einziges Mal. Ich fand am Boden eines meiner Aquarien einmal zwei erwachsene, mit der Mundöffnung verklebte Individuen. Abgesehen von einigen Nahrungsbällen nahe den Mundöffnungen, erschien der ganze Inhalt dieser Kugeln bei dem unverletzten Thiere gleichmässig weissgetrübt und mit einer feinkörnigen Masse erfüllt. Durch Auflegen eines

2) Archiv für Mikroskopische Anatomic Bd. 12 Seite 41 Fig. 77.

Deckgläschens platzten die Hüllen an mehreren Stellen; es trat der Inhalt heraus in Form von tausenden von Kugeln (beiläufig von der Grösse der menschlichen Blutkörperchen), welche sämtlich nach wenigen Minuten einige lange Pseudopodien aussstreckten, kurz die Gestalt von jungen Amoeben annahmen. Leider gingen sie mir am folgenden Tage durch einen unglücklichen Zufall verloren; ich kann also nicht entscheiden, ob diese amoeboiden Wesen sich wieder zu Arcellinen entwickeln, oder ob sie vielleicht nur parasitische Gebilde waren. Nach Analogie anderer Beobachtungen möchte ich mich lieber für die erste Ansicht entscheiden.

6. Systematische Stellung. Die hyalinen, fingerförmigen Pseudopodien mit häufigen Vacuolen trennen unsere Thiere von der Gruppe der Foraminiferen. Desto besser schliessen sich dieselben den *Rhizopoda lobosa* Carpenter oder *Rh. sphygmica* Claus an, und zwar den Arcellinen. Zur letzteren Gruppe gehören die Gattungen *Arcella*, *Pseudochlamys*, *Echinopyxis*, *Trinema*, *Euglypha* etc., doch keiner dieser Genera vermag ich die hier beschriebenen Thierchen einzureihen, denn keines besitzt eine sphärische, chitinöse und perforirte Hülle; *Amphizonella* hat freilich eine kuglige Chitinschale, doch ist dieselbe homogen und die Pseudopodien treten auf allen Seiten heraus.

Ich trenne diese neue marine Form also von den genannten nächstverwandten auf Grund der folgenden Diagnose:

Arcellina marina. Die kuglige Chitinschale ist geschichtet und gestreift, und trägt zahlreiche durchbohrte Wärzchen. Das Protoplasma umschliesst feine Körnchen, Kerne und Keimkugeln. Die Pseudopodien sind fingerförmig, hyalin, träge, ohne Körnchen, aber hie und da mit Vacuolen.

Ferner machte

Herr Dr. Penzoldt

folgende zwei Mittheilungen:

I. Ein experimenteller Beitrag zur Lehre vom Vesiculärathmen.

Die Entstehungsweise des vesiculären Athmungsgeräusches hat von jeher der Erklärung grosse Schwierigkeiten verursacht. Auch heutzutage besitzen wir noch keine hinlänglich gestützte und allgemein anerkannte Theorie dieses Phänomens. In den Lehrbüchern findet man deshalb gewöhnlich mehrere Erklärungs-

versuche aufgeführt und es wird dann diesem oder jenem mehr das Wort geredet. Die einen Forscher erklärten das Vesiculärathmen aus der Reibung der Luft gegen die Wände der feinen Bronchien und der Luftzellen, deren Contractionskraft sie überwinden muss (Skoda, Länne c). Andere meinten, das Geräusch sei nur als ein Wiederhall des Kehlkopfgeräusches in dem Bronchialbaum aufzufassen (Beau, Spittal). Wieder Andere liessen das Zellenathmen an dem Uebergange aus den feinsten Bronchien in die Infundibula als ein aus zahllosen Stenosengeräuschen sich zusammensetzendes Geräusch durch Oscillation der Luftsäulen selbst entstehen (P. Niemeyer). Endlich wird die Ansicht vertreten, dass die Erscheinung auf die Schwingungen des gespannten Lungengewebes selbst, bei der Inspiration auf die Anspannung, bei der Exspiration, wenn vorhanden, auf die Abspaltung desselben zu beziehen sei (Gerhardt).

In neuerer Zeit hat Baas¹⁾ in Worms wieder das Kehlkopfgeräusch als eigentliche Geräusquelle für alle Athmungsgeräusche, also auch für das Vesiculärathmen bezeichnet und letzteres als eine Modification des ersten aufgefasst. Er meint, dass das sich vergrössernde Schallwellenbett die Schallwellenfortfuhr enorm verlangsamen müsse, wodurch ein Verlust des Tonartigen entstehe, ein Geräusch von grösserer Tiefe sich bilde und sich durch die Lungensubstanz und Brustwand nach aussen hin verändere resp. abschwäche. Diese Anschauungen stützt Baas hauptsächlich durch Widerlegung der anderen Theorien und durch Analogien, welche den Erfahrungen des gewöhnlichen Lebens entnommen sind.

Die Auffassung, dass das Vesiculärathmen eine Modification des bronchialen Athmungs-, des Mund-Kehlkopf- und Bronchialgeräusches sei, schien mir plausibel und ich dachte mir, ob nicht diese Modification durch das Mitschwingen der normaler Weise gespannten Lungensubstanz bedingt sein könne. Ich glaubte die schon mehrfach, wie in dem Lehrbuch von Gerhardt hervorhobene Parallelen zwischen Bronchialathmen und tympanitischen Schall einer-, und dem Vesiculärathmen und dem nicht tympanitischen Schall andererseits in ähnlicher Weise heranziehen zu

1) Deutsch. Arch. f. klin. Med. IX, 316 und Deutsche Klinik 1874 Nr. 12. 14. 15.

dürfen. Beim Beklopfen der im Thorax befindlichen gesunden Lunge entsteht höchst wahrscheinlich durch schallerzeugendes Mitschwingen des gespannten Gewebes ein geräuschartiger Schall, während an der aus dem Thorax herausgenommenen, zusammengekommenen Lunge, deren erschlaffte Wände nicht tönungsfähig sind, eine klangähnliche Schallerscheinung wahrgenommen wird. Ebenso wäre es denkbar, dass die Schwingungen, welche beim Durchtritt der Luft durch die Glottis und vielleicht auch durch die Bronchialverzweigungen entstehen, das Stenosengeräusch des Larynx und die Bronchialgeräusche, auch die gespannte Lungensubstanz in schallerzeugende Mitschwingung versetzen, während sie durch die erschlaffte Lunge unverändert einfach fortgeleitet werden. Damit würde dann die bekannte Erfahrung stimmen, dass man über der comprimirten Lunge das mehr klangartige Bronchialrathmen, über der normalen eben die als Vesiculärathmen bezeichnete tiefere, mehr geräuschartige Schallerscheinung hört. Auch die Auscultation der Stimme liesse sich zum Vergleich anziehen, bei der man über dem normal gespannten Lungengewebe vollständig veränderten Schall wahrnimmt, während man über comprimirtem die Sprache ähnlich hört, wie am Mund des Sprechenden.

Diese Betrachtungen sollen keineswegs den Werth einer Theorie des Vesiculärathmens haben, sie sollen weiter nichts, als zeigen, wie ich auf ein Experiment geführt wurde, dessen Beschreibung ich folgen lasse. Man hält eine gut aufgeblasene Kalbslunge fest an die Larynxgegend eines Mannes und auscultirt nun mit dem luftdicht aufgelegten Ohr, während die Versuchsperson tief respirirt, durch die Lunge hindurch das Kehlkopfgeräusch. Alsdann hört man, am besten wenn man das andere Ohr zuhält, je nachdem man durch dünne oder dickere Lungenschichten hindurch auscultirt, entweder ein modifirtes, weniger hauchendes, weniger klanghaltiges, oder sogar ein als exquisites Vesiculärathmen zu bezeichnendes Athmungsgeräusch. Diese Beobachtung wurde mir mehrfach von competenter Seite, insbesondere von Herrn Professor Leube, vollkommen bestätigt. Bei direct auf den Larynx aufgelegtem Ohr, beim Auscultiren durch eine Leber, welche zwischen dem Larynx der Versuchsperson und das Ohr des Beobachters interponirt war, oder endlich bei der Auscultation par distance wurde zum Vergleich immer das ausgeprägte Bronchialrathmen gehört. Auch ein künstliches klangähnliches Stenosengeräusch, wel-

ches ich erzeugte, indem ich durch ein am Ende mit einem gabeligen Glasrohr verbundenen Gummischlauch mittelst eines Kautschukballons die Luft aus- und eintrieb, wird durch aufgeblasene Lunge ganz anders, als durch die Luft oder aufgelegte Lebersubstanz wahrgenommen. Die theoretische Erwartung, welche man nach dem früher Gesagten hätte hegen können, es möchte, solange die Lunge tympanitisch schallte, Bronchialathmen und erst sobald sie nach starkem Aufblasen nicht tympanitischen Schall gab, Vesiculärathmen durch dieselbe zu hören sein, hat sich nicht bestätigt.

Ich begnüge mich, dieses Experiment als einen Beitrag zur Lehre von der Entstehung des Vesiculärathmens mitzutheilen und ziehe noch keine definitive Schlüsse aus demselben, weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand mir vorbehaltend.

II. Durch Druck am Halse verstärkbare phonische Stimmbandparese bei Struma.

In einem Fall von Parese beider Glottiserweiterer, den ich vor einem Jahre veröffentlicht habe, konnte man durch Druck auf die vorhandene Struma in die Tiefe nach dem Verlauf des Recurrens die bestehende leichte Lähmung deutlich verstärken: man konnte sehen wie die Stimmbänder, welche vorher bei der Inspiration ruhig blieben oder sich nur wenig näherten, während des Drucks die Glottis verengten und dann ganz verschlossen. Diesen Versuch verwertete ich in dem sonst im Ganzen wenig ausgesprochenen Fall mit zur Diagnose, indem ich mich auf folgende Erwägung stützte: Die Ursache der gewöhnlich bestehenden Parese der Glottiserweiterer war offenbar die Struma, welche zwar auf den Stamm des Recurrens drückte, aber nur die erweiternden Fasern lähmte; eine Möglichkeit, welche erwiesen ist. Ein allmählich sich steigernder Druck auf einen Nerven macht Lähmung ohne Zuckung: ein Satz, der der Physiologie entnommen ist. Also schliessen wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit: das erwähnte Experiment hat die leichte Lähmung der Erweiterer verstärkt und in Folge davon sind dann antagonistische Contractionen der Verengerer und Spanner eingetreten. Gegen diesen Schluss spricht sich Riegel¹⁾ neuerdings aus. „Er kann mit Rücksicht darauf, dass mechanische Reizungen des

1) Samml. klin. Vorträge von Volkmann. Nr. 95 pag. 790.

Nerven überhaupt, wie insbesondere elektrische, keineswegs in der Norm eine Cadaverstellung der Stimbänder, sondern eine Phonationsstellung erzeugen, hierin nicht ein neues diagnostisches Mittel für die Lähmung der Erweiterer erkennen.“

Dieser Einwand veranlasst mich erstens noch einmal darauf hinzuweisen, dass mein Experiment nothwendig nach dem Satz der allgemeinen Nervenphysiologie gedeutet werden muss: „Ein auf den Nerven oder Muskel ausgeübter Druck kann, wenn er sehr allmäglich sich steigert, bis zur völligen Zermalmung des Ge webes gehen, ohne dass Zuckung entsteht“¹⁾. Selbst wenn aber der in meinem Falle ausgeübte Druck eine mit einer grösseren Geschwindigkeit applicirte mechanische Reizung gewesen wäre, dann hätte nur, ebenso wie auf einmaligen elektrischen Reiz, eine einmalige Zuckung, keine dauernde Contraction, resultiren können. Es handelte sich jedoch nicht um einen Stoss oder Schlag auf den Nerven, sondern eben um eine langsam an steigende Compression, welche, solange sie anhielt, die Leitung in den schon vorher leicht gedrückten Fasern vollkommen auf zuheben im Stande war. Ueberdiess fehlt es ja nicht an Analogieen. Wir können es beim sogenannten Einschlafen der Beine täglich erfahren, dass bei Druck auf den Ischiadicus oder Popliteus unsere Muskeln der unteren Extremität vorübergehend paretisch werden. Nie wird man dabei Tetanus auftreten sehen. Die motorischen Fasern können demnach durch einen allmäglich einwirkenden Druck vorübergehend in ihrer Leistungsfähigkeit beeinträchtigt werden, ohne dass Zuckungen auftreten. Die bei gleichem Druck wahrzunehmenden Empfindungserscheinungen zeigen uns jedoch, dass in der Nervenfaser durch die Compression gleichzeitig auch Reizungsvorgänge erregt werden. Dieselben lösen aber, wenn sie in centripetalen Fasern vorgehen, an den Ganglienzellen Empfindung aus, während sie, in den centrifugalen sich abspielend, noch keine Zuckung der zugehörigen Muskeln zu veranlassen im Stande sind. In derselben Weise wie die Resultate der Druckreizung centripetaler Fasern, wird z. B. auch der Herzstillstand, jene Reizungserscheinung bei Compression des Vagus am Halse, als an einem zwischen zwei Cen fren verlaufenden Nerven bewirkt, welche nur scheinbar mit der Deutung meines Experiments nicht stimmen, seine Erklärung finden.

1) Wundt, Lehrbuch der Physiologie, Erlangen 1873 pag. 505.

Zweitens aber hat mich der Widerspruch Riegel's angeregt, jenes Symptom weiter und zwar überhaupt bei strumösen Stimmbandparesen zu prüfen. Die Gelegenheit bot sich bald. Ein junges Mädchen, gegenwärtig auf der hiesigen Klinik befindlich, leidet seit einem halben Jahr, indem gleichzeitig ihr schon früher etwas stärkerer Hals auffallend rasch an Umfang zunahm, an zuweilen sich bis zur Aphonie steigernder Heiserkeit. Bei der laryngoskopischen Untersuchung findet sich eine geringere Beweglichkeit des linken Stimmbandes beim Phoniren und in Folge dessen ein unvollkommener Glottisverschluss (es bleibt eine dreieckige Spalte nach links von der Medianlinie). Ausserdem trägt die anämische, sonst aber gesunde Patientin eine doppelseitige ziemlich weiche Struma (Halsumfang 35 Cm.). Gerade über der Fossa jugularis etwas nach links von der Mittellinie, etwa dem linken Rande der Trachea entsprechend, liegt ein wallnussgrosser etwas härterer Knoten. Lässt man nun die Kranke zählen und drückt dann auf den eben erwähnten Knoten langsam in die Tiefe nach der linken Seite der Trachea zu, so wird die Stimme während des Drucks deutlich heiserer als sie vorher war, wie ich sehr häufig demonstrieren konnte. Im laryngoskopischen Bilde sieht man, so lange der Druck dauert, die Beweglichkeit des paretischen Stimmbandes beim Intoniren noch mehr abnehmen. Es ist dies also ein Fall von strumöser phonischer Stimmbandparese, in welchem gerade wie in jenem von leichter Lähmung der Glottiserweiterer, durch Druck auf die Struma und dadurch mittelbar auf den Nerven die Parese verstärkt werden konnte.

Sitzung vom 6. März 1876.

Herr Prof. Klein in München

hatte die folgende Abhandlung eingeschickt:

Ueber eine gewisse Gattung partieller Differential-Gleichungen zweiter Ordnung.

Von

A. V. Bäcklund
in Lund.

In dem Aufsatze „Ueber Flächentransformationen“ im

9. Bande der Mathematischen Annalen habe ich u. A. eine Classe mehrdeutiger Flächentransformationen von folgender Form:

$$(A) \quad \begin{aligned} X &= F_1(z \ x \ y \ p \ q), \\ Y &= F_2(\quad), \\ Z &= F_3(\quad), \\ P &= \frac{u + u_1r + u_2s + u_3t + u_4(rt - s^2)}{w + w_1r + w_2s + w_3t + w_4(rt - s^2)}, \\ Q &= \frac{v + v_1r + v_2s + v_3t + v_4(rt - s^2)}{w + w_1r + w_2s + w_3t + w_4(rt - s^2)} \end{aligned}$$

erwähnt und von denselben bemerkt *), dass sie die partiellen Differential-Gleichungen erster Ordnung $F(ZXYPQ) = 0$ in solche Gleichungen zweiter Ordnung überführen, die intermediaire Integrale mit zwei willkürlichen Constanten besitzen **). Später fand ich, dass eine jede Flächentransformation von der Form:

$$(B) \quad \begin{aligned} X &= F_1(zxyprst), \\ Y &= F_2(\quad), \\ Z &= F_3(\quad), \end{aligned}$$

welche für P, Q Ausdrücke unabhängig von den dritten Differentialquotienten von z liefert, also giebt

$$\begin{aligned} P &= \Phi_1(zxyprst), \\ Q &= \Phi_2(\quad), \end{aligned}$$

nothwendig von solchen Gleichungen 2. O. $F = c$, $F_1 = c$, $F_2 = c$, die intermediaire Integrale besitzen: $f(zxypq\lambda\mu) = 0$, abhängt. — Damit war meine Aufmerksamkeit auf die Gleichungen dieser Art gelenkt worden, und die folgenden Zeilen sollen den Gang und die Resultate der erfolgenden Untersuchung angeben. Wenn ich jetzt dieselben nur für den Fall zweier unabhängiger Variablen darlege, muss ich

*) Die Transformation (A) wird auch von Paul du Bois-Reymond in der Arbeit „Beiträge zur Interpretation der part. Differentialgleichungen“ Leipzig 1864, S. 173 erörtert.

**) Dass für eine jede Gleichung 2. O., die ∞^2 erste Integrale $f(zxypq\lambda\mu) = 0$ besitzt, auch die Enveloppe einfach unendlich vieler dieser Integrale ein erstes Integral ausmacht, folgt daraus, dass die Enveloppe mit einer jeden der umhüllten $f(\lambda\mu(\lambda)) = 0$ in einem gemeinsamen Werthesysteme $(xyzpq)$ auch alle unendlich benachbarte $(x \cdots dx \dots q + dq)$ gemeinsam hat. Eine Flächencalotte $x \dots qx + dx \dots q + dq$ ist aber einem Werthesysteme $(xyzpqrst)$ äquivalent. Diese Werthesysteme sind daher für die Enveloppe und für die Umhüllten gemein.

doch nicht unbemerkt lassen, dass für Räume höherer Dimensionen das entsprechende Problem sich in ganz derselben Art erledigt.

I.

1. Durch eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung:

$$(1) \quad F(zxypqrst) = 0$$

wird zu jedem $(zxypq)$ eine zweifache Schaar von (rst) zugeordnet. Wenn (1) insbesondere eine Gleichung mit dem intermediären Integrale

$$(2) \quad f(zxypq\lambda) = \mu$$

darstellt, so muss die zu einem jeden $(zxypq)$ zugeordnete zweifache Schaar von (rst) aus ∞^1 Büscheln zusammengesetzt sein, nämlich aus den durch (2) bestimmten Büscheln:

$$(3) \quad \begin{aligned} f'(x) + pf'(z) + f'(p)r + f'(q)s &= 0 \\ f'(y) + qf'(z) + f'(p)s + f'(q)t &= 0. \end{aligned}$$

Dies führt, wenn rst als Punktcoordinaten XYZ eines Raumes R'_3 aufgefasst werden, zum folgenden Satze:

Soll $F(zxypqrst) = 0$ ein intermediäres Integral mit zwei willkürlichen Constanten besitzen, so muss $F(zxypqXYZ) = 0$ eine Linienfläche in R'_3 bedeuten, und zwar eine Linienfläche des speciellen Complexes*)

$$(4) \quad \varrho\tau - \sigma^2 = 0,$$

wenn $\varrho\sigma\tau$ homogene Coordinaten einer Geraden:

$$\tau X = \varrho Z + \dots$$

$$\tau Y = \sigma Z + \dots$$

bezeichnen **).

Hierdurch ist aber $F = 0$ keineswegs vollständig charakterisiert.

*) bestehend aus allen Geraden, die einen unendlich entfernten Kegelschnitt treffen.

**) Die durch die Transformation (A) der Einleitung begründeten Gleichungen 2. O. $F(ZXYQPQ) = 0$ repräsentiren in R'_3 Linienflächen, die einer gewissen Congruenz (mit $zxypq$ als Parametern) des Complexes (4) gehören.

2. Die Gleichungen der ∞^3 Geraden des Complexes (4) sind von der Form:

$$(5) \quad \begin{aligned} X &= mY + \mu, \\ Y &= mZ + \nu, \end{aligned}$$

wo $m\mu\nu$ willkürliche, die einzelnen Complexlinien bestimmende Parameter sind. Diese wenden wir statt $\sigma\tau\tau$ als Coordinaten der Complexlinien an. — Eine jede Linienfläche des Complexes (4) wird durch zwei Gleichungen in $m\mu\nu$ dargestellt; — die durch eine Gleichung (1) der supponirten Natur repräsentirte Linienfläche insbesondere durch zwei solche Gleichungen:

$$\begin{aligned} A(zxypqm\mu\nu) &= 0, \\ B(\quad) &= 0, \end{aligned}$$

welche, indem man $m\mu\nu$ derartige Werthe beilegt, dass (3) und (5) identisch werden, in zwei partielle Differential-Gleichungen 1. O. in $zxypq$ als Variablen übergehen, die ∞^2 gemeinsame Lösungen besitzen.

3. Es ergiebt sich also folgende Regel zur Construction von Gleichungen (1) der fraglichen Art.

Regel. Es wird beliebig eine Gleichung genommen:

$$(A) \quad A(zxypqm\mu\nu) = 0.$$

Diese wird durch Vertauschung von

$$xyzpq$$

mit

$$x_1 x_2 x_3 \zeta x_4$$

und durch die Substitutionen

$$(a) \quad m = p_1 \quad \mu = p_1 + \zeta p_3 \quad \nu = p_2 + x_4 p_3,$$

wo $p_i = \frac{dx_i}{d\zeta}$, in eine partielle Differential-Gleichung 1. O. mit den vier x als unabhängigen Variablen verwandelt.

Man bestimme sodann in der gewöhnlichen Weise zwei Gleichungen:

$$(6) \quad \varphi(\zeta x_1 x_2 x_3 x_4 p_1 p_2 p_3 p_4) = 0,$$

$$(7) \quad \psi(\quad) = 0,$$

die mit einander und mit der partiellen Gleichung 1. O. (A) in Involution liegen. Aus (a) (6) (7) werden $p_1 \dots p_4$ eliminiert. Die resultirende Gleichung

(B)

$$B(zxypqm\mu\nu) = 0$$

bestimmt in Verein mit (A) eine Linienfläche, deren Gleichung in Punktcoordinaten XYZ sei:

$$F(zxypqXYZ) = 0.$$

Dann ist

$$F(\dots \dots rst) = 0$$

eine Gleichung der vorgeschriebenen Art, eine Gleichung mit einem intermediären Integrale mit zwei willkürlichen Constanten.

Denn (A) (B) (7) haben Lösungen zur grösstmöglichen Zahl gemein und das sind ∞^2 gemeinsame Lösungen [$f(zxypq) = 0$].

4. Satz. Wenn eine Gleichung (1) der obigen Art gegeben ist, geht die Lösung derselben in folgender Weise hervor *). Man drücke die Linienfläche $F(zxypqXYZ) = 0$ in Liniencoordinaten $m\mu\nu$ aus:

$$\begin{aligned} A(\zeta x_1 \dots x_4 m\mu\nu) &= 0, \\ B(\quad \quad \quad) &= 0, \end{aligned}$$

(wo die Buchstabenvertauschung der vorangehenden Nummer benutzt ist), durch die Substitutionen (a) werden diese Gleichungen in partielle Differential-Gleichungen 1. O. verwandelt. Als solche betrachtet besitzen sie mit der Gleichung

$$[AB] = 0$$

gemeinsame Lösungen zur grösstmöglichen Zahl. In der gewöhnlichen Weise werden diese bestimmt, — und damit sind die intermediären Integrale gefunden.

5. Nachdem eine Gleichung $\psi(\zeta xp) = 0$ [lass sein $[AB] = 0$] aufgestellt ist, die mit $A = 0$, $B = 0$ die ∞^2 gesuchten Lösungen gemeinsam hat, findet man diese Lösungen selbst entweder, nach einer vom Herrn Lie angegebenen Methode, durch die vollständige Lösung einer partiellen Differentialgleichung 1. O. mit zwei unabhängigen Variablen, oder durch Bestimmung nach der Verfahrungsweise des Herrn Adolph Mayer, eines Integrals $U = c$ des Systems

*) Durch irgend eine der zwei von Herrn Darboux in den Comptes Rendus Bd. LXX angegebenen Integrationsmethoden wird die Lösung dieser Gleichung ebenfalls erzielt. (Eine Arbeit von Herrn Darboux im Journal de l'Ecole Normale 1870, kann ich nicht citiren, da sie mir nicht zugänglich ist.)

$$[AU] = 0, [BU] = 0, [\psi U] = 0$$

und nachherige Integration einer gewöhnlichen Differentialgleichung mit zwei Variablen. —

Seien $U_1 = c$, $U_2 = c$, $U_3 = c$ drei von einander unabhängige *) Integrale dieses Systems, und werden, vermittelst $\psi = 0$ und der Gleichungen (a) der 3. Nummer, die p aus diesen Gleichungen eliminiert, so kommen drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} U_1(xypq\mu\nu) &= c, \\ U_2(\quad) &= c, \\ U_3(\quad) &= c; \end{aligned}$$

und zwar besitzt jede derselben, als partielle Differential-Gleichung 1. O. aufgefasst, mit $A = 0$, $B = 0$ **) Integrale gemeinsam.

Satz. Die allgemeinste Form einer partiellen Differential-Gleichung 2. O. mit einem ersten Integral mit zwei willkürlichen Constanten, die mit einer gegebenen solchen, definiert durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} (A) \quad A(xypq\mu\nu) &= 0, \\ (B) \quad B(\quad) &= 0 \end{aligned}$$

einfach unendlich viele gemeinsame erste Integrale besitzt, ist durch ein Gleichungssystem begründet, das mit Zuhilfenahme der Gleichungen (A), (B) stets in die Form reducirebar ist:

$$A = 0, \varphi(U_1 U_2 U_3) = 0.$$

6. Bemerkung. Die Gleichungen 2. O. der Transformation (B) der Einleitung $X = c$, $Y = c$, $Z = c$ besitzen ein gemeinsames erstes Integral **); die Gleichungen $X = c$, $Q = c$ resp. $Y = c$, $P = c$ einfach unendlich viele gemeinsame Integrale.

II.

7. Die von der Gleichung 2. O. bestimmte Linienfläche würde zwei einander schneidende Scharen von Generatricen,

*) mehr gibt es nicht.

**) Umgekehrt: durch irgend drei Gleichungen 2. O. $F_1 = c$, $F_2 = c$, $F = c$ dieser Eigenschaft wird eine Transformation (B) begründet.

beide Schaaren dem Complexe (4) angehörend, besitzen können. In diesem Falle würde die Linienfläche eine Fläche zweiten Grades sein, und weil die beiden Generatricen-Schaaren dem Complexe (4) angehören sollen, also der Asymptotenkegel der Fläche ein Complexkegel ist:

$$(X - X_0)(Z - Z_0) - (Y - Y_0)^2 = 0,$$

so müsste die Gleichung der Linienfläche nothwendig die Form haben:

$$AX + BY + CZ + D(XZ - Y^2) + E = 0,$$

und die fragliche Gleichung 2. O. also die folgende:

$$(8) \quad Ar + Bs + Ct + D(rt - s^2) + E = 0,$$

wo A . . . E Funktionen von xyzpq bedeuten.

8. Von Gleichungen dieser Form gilt Folgendes. Wenn ein intermediäres Integral $f(zxypq) = c$ existiert, entsprechend einer Erzeugenden $(m\mu\nu)$, und ein intermediäres Integral $\varphi(zxypq) = c$, entsprechend einer Erzeugenden $(m'\mu'\nu')$ der anderen Art, so müssen die beiden Integralgleichungen mit einander in Involution liegen.

Denn, sollen sich zwei Complexlinien $(m\mu\nu)$, $(m'\mu'\nu')$ treffen, so muss

$$(m' - m)(\mu - m'\nu - \mu' + m\nu') = 0.$$

Hier drückt $m' - m = 0$ die Bedingung des Parallelismus der beiden Geraden, $\mu - m'\nu - \mu' + m\nu' = 0$ die Bedingung des Schniedens derselben im Endlichen aus. Letztere Bedingung geht aber durch die Substitutionen (a) der N. 3:

$$m = -\frac{f(q)}{f(p)}, \quad \mu = -\frac{f(x) + pf(z)}{f'(p)}, \quad \nu = -\frac{f(y) + qf(z)}{f'(p)}$$

$$m' = -\frac{\varphi'(q)}{\varphi'(p)}, \quad \mu' = \dots \quad \nu' = \dots$$

in die bekannte Involutionsbedingung

$$[f\varphi] = 0$$

über.

9. Wenn es zwei erste Integrale gibt, $u = C$, $v = C$, die zweien Erzeugenden derselben Art entsprechen, so muss auch

eine arbiträre Funktion von $(uv) = 0$

eine erste Integralgleichung ausmachen. —

Denn seien $(m_0 \mu_0 \nu_0)$, $(m_1 \mu_1 \nu_1)$ die beiden Erzeugenden, entsprechend $u = C$, $v = C$. Durch dieselben kann nur eine einzige Linienfläche (8) hindurchgelegt werden, und alle übrigen

Erzeugenden derselben Art sind durch die Coordinaten gegeben:

$$m = \frac{m_0 + \lambda m_1}{1 + \lambda}, \quad \mu = \frac{\mu_0 + \lambda \mu_1}{1 + \lambda}, \quad \nu = \frac{\nu_0 + \lambda \nu_1}{1 + \lambda}.$$

Diese Geraden werden aber durch die Gleichungen $F(uv)=0$ dargestellt.

Für eine gegebene Gleichung (8) wird man immer nach den Nummern 3., 4. hinsichtlich der Existenz oder Nicht-Existenz einer solchen Lösung entscheiden können, sowie, im Falle ihrer Existenz, dieselbe (s. N. 5.) von der Lösung einer partiellen Differential-Gleichung 1. O. mit zwei unabhängigen Variablen und zwei willkürlichen Parametern abhängig machen.

10. Die Gleichung 2. O. könnte die Form haben:

$$Ar + Bs + Ct + E = 0.$$

Dann ist die Linienfläche in zwei unendlich entfernte Punkte und in eine durch dieselben gehende Ebene ausgeartet. Als Erzeugende der Fläche fungiren die beiden in der Ebene verlaufenden, nach den beiden Punkten hin gerichteten Scharen von parallelen Linien. Wie vorher: Wenn zwei erste Integrale, entsprechend zweien Linien der beiden Scharen, existieren, dann liegen sie mit einander in Involution; wenn ein vollständiges erstes Integral, d. h. ein solches, dass alle Geraden der einen Schaar umfasst, existiert, dann ist dasselbe von der Form:

$$\varphi(uv) = 0,$$

wo φ eine willkürliche Funktion bedeutet.

Wie in diesem Falle die Lösung der linearen Gleichung zu finden ist, folgt aus N. 4.



Zu dem jetzt Auseinandergesetzten füge ich noch hinzu folgende Bemerkung über diejenigen Differential-Gleichungen 2. O., die nicht der obigen Gattung angehören, aber doch, wenn erst als Punktcoordinaten eines R'_3 gedeutet werden, Linienflächen des Complexes (4) in diesem R'_3 repräsentieren.

Sei vorgelegt eine solche Gleichung, die dann von irgend einem Gleichungssysteme:

$$F(zxypqm\mu\nu) = 0,$$

$$\Phi(\quad) = 0$$

bedingt ist, und setzen wir voraus, dass dieselbe kein inter-

mediäres Integral besitzt. — Bedienen wir uns, anstatt dreier Liniencoordinaten $m\mu\nu$, vier homogener $mn\mu\nu$ *), wodurch unsere Gleichungen in die homogenen

$$(A') \quad F(xzypqmn\mu\nu) = 0, \\ (B') \quad \Phi(\quad) = 0$$

übergehen, und führen ein:

$m = f(p)$, $n = f(q)$, $\mu = f(x) + pf(z)$, $\nu = f(y) + qf(z)$, so giebt es, nach der Voraussetzung, keine gemeinsame Lösung $f = 0$ der beiden Gleichungen (A') (B').

Nun aber setze man:

$$m = \varphi'(p) + \lambda\psi'(p), \quad n = \varphi'(q) + \lambda\psi'(q), \\ \mu = \varphi'(x) + p\varphi'(z) + \lambda[\psi'(x) + p\psi'(z)], \\ \nu = \varphi'(y) + q\varphi'(z) + \lambda[\psi'(y) + q\psi'(z)],$$

wo φ eine beliebige Funktion von $xxyzpq$ bezeichnet.

Durch Elimination von λ aus den so umgeformten Gleichungen (A') (B') resultiert eine Gleichung 1. O. zur Bestimmung von ψ . Sei $\psi = C$ ein Integral dieser Gleichung. — Die beiden Gleichungen

$$(C) \quad \begin{aligned} \varphi &= C \\ \psi &= C \end{aligned}$$

bestimmen in dem Sinne ein Integralsystem der partiellen Gleichung 2. O. [(A') (B')], dass die Streifen:

$$dx = \varrho[\varphi'(p) + \lambda\psi'(p)], \quad dy = \varrho[\varphi'(q) + \lambda\psi'(q)], \quad dz = pdx + qdy, \\ dp = -\varrho[\varphi'(x) + p\varphi'(z) + \lambda[\psi'(x) + p\psi'(z)]], \\ dq = -\varrho[\varphi'(y) + q\varphi'(z) + \lambda[\psi'(y) + q\psi'(z)]]$$

(φ willkürlich, λ eine durch φ , ψ und (A') oder (B') bestimmte Funktion von $xxyzpq$)

Integrale, d. h. Mannigfaltigkeiten, zusammengesetzt aus ∞^2 vereinigt liegenden Elementen ($xzypqrst$), der partiellen Gleichung 2. O. ausmachen, oder Kontaktcharakteristiken der Integralflächen dieser Gleichung bilden.

Denn allerst, die den Gleichungen genügen:

$$dp = rdx + sdy, \\ dq = sdx + tdy,$$

genügen nunmehr ebenfalls der partiellen Gleichungen 2. O. —

*) in denen die Gleichungen der Complexlinien werden:

$$mX + nY + \mu = 0, \\ mY + nZ + \nu = 0.$$

Im Falle eines Involutionssystems (C) werden die obigen Kontaktcharakteristiken Streifen gemeinsamer Elemente dieser Gleichungen $\varphi = C$, $\psi = C$ und also werden die gemeinsamen Integralflächen letzterer Gleichungen Integralflächen der partiellen Differential-Gleichung 2. O. — Die Probleme der Auffindung von Integralflächen der letzteren Gleichung und der Herleitung von zum Systeme (A'), (B') gehörigen involutorischen Gleichungspaaren (C) sind also äquivalente Probleme.

Hierauf sprach

Herr Prof. Lommel

Ueber die Interferenz des gebogenen Lichtes.

Vierte Mittheilung.

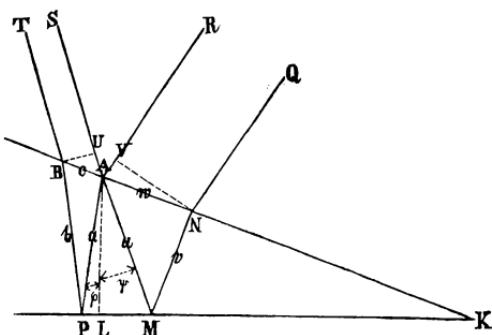
X.

In den vorhergehenden Abschnitten (VI—IX) haben wir uns mit Ringsystemen beschäftigt, welche sich zeigen, wenn die getrübte und die spiegelnde Fläche irgend einen Winkel miteinander bilden. Befindet sich Luft zwischen den beiden Flächen, so ist mit Rücksicht auf das in VI aufgestellte Prinzip, dass nur ein einziger Punkt der getrübten Fläche für die Gangunterschiede maassgebend ist, leicht einzusehen, dass die im II. Abschnitt gegebene einfache Theorie auch in diesem Falle unverändert ihre Geltung behält, und dass namentlich die Ringe auch bei geneigten Flächen genau kreisförmig sein müssen.

Ist jedoch der Zwischenraum der beiden zu einander geneigten Flächen mit einer lichtbrechenden Substanz ausgefüllt, wie bei dem im VI. Abschnitt beschriebenen Versuch mit einem Prisma, so erscheinen die Ringe nicht mehr kreisförmig, sondern oval. Um auch diesen Fall zu umfassen, bedarf die Theorie einer Erweiterung, welche im Folgenden gegeben werden soll.

In der beigegebenen Figur stelle BKP den Hauptschnitt eines Prismas vor, dessen brechender Winkel α und dessen Brechungsverhältniss μ sei. Ein einfallender Strahl SA werde an dem Staubtheilchen A der Vorderfläche nach AM gebogen, an der Hinterfläche nach MN zurückgeworfen, und trete, nachdem er in dem Punkte N der Vorderfläche eine Brechung er-

litten, nach NQ aus. Ein zweiter mit SA parallel einfallender Strahl TB treffe, nachdem er an der Vorderfläche in B gebrochen, und an der Hinterfläche in P reflectirt worden, auf dasselbe Staubtheilchen A. Unter den gebeugten Strahlen, zu welchen er Anlass gibt, wird sich einer, AR, befinden, welcher mit dem Strahl NQ parallel ist und daher mit ihm in der Brennebene des Objectivs interferirt. Es handelt sich also darum, den Gangunterschied δ der beiden Strahlen AR und NQ zu ermitteln.



Obgleich die Figur in der Ebene des Hauptschnitts ausgeführt ist, so beziehen sich doch die folgenden Betrachtungen durchaus auf den Verlauf der Strahlen im Raume, und die Zeichnung ist demnach nur als Projection des Strahlencomplexes auf die Ebene eines Hauptschnittes aufzufassen. So nehmen wir z. B. an, dass der Strahl AM in einer beliebigen durch die zur Hinterfläche Normalen AL gehenden Ebene liege, und in dieser Ebene mit AL den Winkel ψ bilde. Diese Ebene, welche das Dreieck AMN enthält, dessen Seiten der Reihe nach mit u, v, w bezeichnet werden sollen, stellt einen schießen Schnitt des Prismas vor, dessen in der Kante K zusammenlaufende Schenkel einen Winkel γ ($< \alpha$) mit einander bilden. Der gebrochene Strahl NQ tritt aus der Ebene dieses schiefen Schnittes heraus, und darum ist auch die Ebene QNAR, welche durch die beiden interferirenden Strahlen gelegt ist, von der

Ebene des Dreiecks AMN verschieden. Ebenso nehmen wir an, dass das Dreieck APB, dessen Seiten der Reihe nach a, b, c heissen mögen, in einem zweiten durch AL gelegten schiefen Schnitt, dessen Schenkel sich in der Kante K unter dem Winkel β begegnen, enthalten sei; der Winkel, welchen der Strahl PA mit AL bildet, werde mit φ bezeichnet. Natürlich ist alsdann auch die Ebene SABT, welche durch die beiden einfal-lenden Strahlen geht, von der Ebene des Dreiecks APB ver-schieden zu denken.

Fällt man nun von den Punkten B und N aus resp. die Geraden BU und NV senkrecht auf die Strahlen SA und AR, so ist der gesuchte Gangunterschied

$\delta = \mu \cdot BI' + \mu \cdot PA + AV - (UA + \mu \cdot AM + \mu \cdot MN)$, oder, wenn man die spitzen Winkel, welche die Strahlenrich-tungen SA und NQ resp. mit den Linien AB und AN (im Raum gedacht) bilden, mit ϑ und χ bezeichnet

$$\delta = \mu b + \mu a + w \cos \chi - (c \cos \vartheta + \mu u + \mu v),$$

oder in etwas anderer Anordnung

$$\delta = \mu(a + b) - c \cos \vartheta - \mu(u + v) + w \cos \chi.$$

Bezeichnet man die von A auf die Hinterfläche des Prismas gefällte Senkrechte AL mit d, so ist

$$a = \frac{d}{\cos \varphi} \text{ und } u = \frac{d}{\cos \psi};$$

und da in dem Dreiecke APB die den Seiten a, b, c der Reihe nach gegenüberliegenden Winkel

$$90^\circ - \beta - \varphi, \quad 90^\circ + \beta - \varphi, \quad 2\varphi$$

sind, und ebenso in dem Dreieck AMN den Seiten u, v, w resp. die Winkel

$90^\circ + \gamma - \psi, \quad 90^\circ - \gamma - \psi, \quad 2\psi$
gegenüberliegen, so hat man

$$b = a \cdot \frac{\cos(\beta - \varphi)}{\cos(\beta + \varphi)} = \frac{d}{\cos \varphi} \cdot \frac{\cos(\beta - \varphi)}{\cos(\beta + \varphi)},$$

$$c = a \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\cos(\beta + \varphi)} = \frac{2d \sin \varphi}{\cos(\beta + \varphi)},$$

$$v = u \cdot \frac{\cos(\gamma + \psi)}{\cos(\gamma - \psi)} = \frac{d}{\cos \psi} \cdot \frac{\cos(\gamma + \psi)}{\cos(\gamma - \psi)},$$

$$w = u \cdot \frac{\sin 2\psi}{\cos(\gamma - \psi)} = \frac{2d \sin \psi}{\cos(\gamma - \psi)}.$$

Führt man diese Werthe oben ein, so ergibt sich nach geeigneter Reduction

$$\delta = \frac{2d}{\cos(\beta+\varphi)}(\mu \cos \beta - \sin \varphi \cos \vartheta) - \frac{2d}{\cos(\gamma-\psi)}(\mu \cos \gamma - \sin \psi \cos \chi).$$

Die Winkel ϑ und χ bestimmen sich leicht, wenn man das Brechungsgesetz in einer Form anwendet, auf welche zuerst Matzka *) aufmerksam gemacht hat. Es ist nämlich das Verhältniss der Cosinus der beiden spitzen Winkel, welche der einfallende und der gebrochene Strahl mit irgend einer in der Trennungsebene gezogenen Geraden bilden, stets gleich dem Brechungsverhältniss. Daraus folgt in unserem Falle

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= \mu \cos(90^\circ - \beta - \varphi) = \mu \sin(\beta + \varphi) \\ \text{und } \cos \chi &= \mu \cos(90^\circ + \gamma - \psi) = \mu \sin(\psi - \gamma). \end{aligned}$$

Nach Einsetzung dieser Werthe ergibt sich

$$\begin{aligned} \mu \cos \beta - \sin \varphi \cos \vartheta &= \mu (\cos \beta - \sin \varphi \sin(\beta + \varphi)) \\ &= \mu \cos \varphi \cos(\beta + \varphi) \end{aligned}$$

und ebenso

$$\begin{aligned} \mu \cos \gamma - \sin \psi \cos \chi &= \mu (\cos \gamma - \sin \psi \sin(\psi - \gamma)) \\ &= \mu \cos \psi \cos(\gamma - \psi). \end{aligned}$$

Man erhält daher schliesslich

$$\delta = 2\mu d(\cos \varphi - \cos \psi)$$

oder auch

$$\text{I. } \delta = 4\mu d(\sin^2 \frac{1}{2}\psi - \sin^2 \frac{1}{2}\varphi).$$

Die durch ein Prisma hervorgebrachten Ringe befolgen demnach genau das nämliche Gesetz wie die einer planparallelen Platte, d. h. die Strahlen gleichen Gangunterschiedes sind innerhalb des Prismas zur Normalen der spiegelnden Hinterfläche ringsum gleich geneigt. Man könnte dieses Ergebniss auch dadurch ausdrücken, dass man sagt, die Ringe seien innerhalb des Prismas noch genaue Kreise mit gemeinschaftlichem Mittelpunkt auf der Normale der Hinterfläche und gewinnen ihre ovale Gestalt erst durch die Brechung beim Austritt aus der Vorderfläche.

Um diese Gestalt genauer zu erforschen, ist es daher noth-

*) Matzka, Interessante Abänderung des Ausspruchs des Gesetzes der gewöhnlichen Lichtbrechung. Grunert's Archiv XXXIV, S. 316.

wendig, die Strahlen auch auf ihrem Wege ausserhalb des Prismas zu verfolgen.

Bezeichnen wir wie vorher mit ψ den Winkel, den ein beliebiger Strahl innerhalb des Prismas mit der Normalen der Hinterfläche einschliesst, und mit ξ den Winkel, welchen die durch ihn und die Normale gelegte Ebene mit dem Haupt schnitt des Prismas bildet, so bestimmt sich der von diesem Strahl mit der Normale der Vorderfläche gebildete Winkel σ (d. i. sein Einfallswinkel an dieser Fläche) durch die Gleichung

$$1) \cos \sigma = \cos \alpha \cos \psi + \sin \alpha \sin \psi \cos \xi,$$

wenn α den brechenden Winkel des Prismas bezeichnet. In der durch den Strahl und diese Normale gelegten Brechungsebene, welche mit dem Haupt schnitt den Winkel η einschliesst, bildet der austretende Strahl mit der Normalen den durch das Bre chungsgesetz

$$2) \sin \tau = \mu \sin \sigma$$

bestimmten Winkel τ . Wie nun der im Innern des Prismas verlaufende Strahl durch den Winkel ψ auf die Normale der Hinterfläche bezogen war, so beziehen wir jetzt den austretenden Strahl auf diejenige Richtung, welche diese Normale annehmen würde, wenn sie gleich einem Lichtstrahl an der Vorderfläche gebrochen würde. Diese Richtung fällt in den Haupt schnitt und bildet mit dem Loten der Vorderfläche einen Winkel α' , welcher durch die Gleichung

$$\sin \alpha' = \mu \sin \alpha$$

gegeben wird. Wird nun der Winkel, welchen der austretende Strahl mit dieser Richtung, d. i. mit der gebrochenen Normalen der Hinterfläche, einschliesst, durch ϱ , und durch ω derjenige Winkel bezeichnet, unter welchem die durch den Strahl und die gebrochene Normale gelegte Ebene zum Haupt schnitt geneigt ist, so besteht zwischen dem Winkel τ und den zuletzt eingeführten Winkeln die Gleichung

$$3) \cos \tau = \cos \alpha' \cos \varrho + \sin \alpha' \sin \varrho \cos \omega.$$

Ausserdem ergeben sich aus den beiden sphärischen Dreiecken, welche zu den Gleichungen (1.) und (3.) geführt haben, und welche ersichtlich den Winkel η gemeinschaftlich besitzen, noch die beiden Beziehungen

$$\sin \psi \sin \xi = \sin \sigma \sin \eta,$$

$$\sin \varrho \sin \omega = \sin \tau \sin \eta,$$

welche nach Elimination von η und unter Berücksichtigung von (2.) die Gleichung

$$4) \quad \sin \varrho \sin \omega = \mu \sin \psi \sin \xi$$

liefern.

Eliminiert man nun aus den vier Gleichungen (1.—4.) die drei Größen ξ , σ und τ , so erhält man eine Gleichung zwischen den sphärischen Polarcoordinaten ϱ und ω , welche die Gleichung derjenigen Curve ist, in welche sich der Kreis vom Radius ψ durch die Brechung verwandelt. Diese Gleichung lautet

$$\begin{aligned} \text{II.} \quad & 4\mu^2 \sin^2 \alpha (N^2 \sin^2 \varrho - \mu^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \psi) \\ & - \sin 2\alpha' \sin 2\varrho \cos \omega \left((N^2 - \sin^2 \alpha') \sin^2 \varrho - \mu^2 \cos 2\alpha \sin^2 \psi \right) \\ & + \left((N^2 - \sin^2 \alpha') \sin^2 \varrho + \mu^2 \sin^2 \psi \right)^2 \\ & - 4\mu^2 \cos^2 \alpha (\cos^2 \alpha' - \sin^2 \alpha' \cos^2 \omega) \sin^2 \psi \sin^2 \varrho \\ & - \sin^2 2\alpha' \sin^4 \varrho \cos^2 \omega = 0; \end{aligned}$$

darin ist

$$N^2 = \cos^2 \alpha \sin^2 \omega + \cos^2 \alpha' \cos^2 \omega,$$

und α' wird durch die Gleichung

$$\sin \alpha' = \mu \sin \alpha$$

bestimmt.

Obwohl diese Gleichung keineswegs einfach ist, so lässt sich doch aus ihr für den vorliegenden Fall, in welchem die Winkel ϱ und ψ sehr klein sind, die Gestalt des Curvensystems mit Leichtigkeit erkennen. In der obigen Gleichung ist nämlich die erste Zeile nach $\sin \psi$ und $\sin \varrho$ von der zweiten Dimension, die zweite Zeile mindestens von der dritten, die übrigen Glieder von der vierten Dimension. Berücksichtigen wir behufs einer ersten Annäherung zunächst nur die Glieder zweiter Dimension, so erhalten wir die Gleichung

$$N^2 \sin^2 \varrho - \mu^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \psi = 0$$

oder

$$\text{III.} \quad \sin^2 \varrho = \frac{\mu^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \psi}{\cos^2 \alpha \sin^2 \omega + \cos^2 \alpha' \cos^2 \omega}.$$

Dieselbe stellt, wenn ϱ statt $\sin \varrho$ gesetzt und als Radius vector betrachtet wird, ein System concentrischer ähnlicher El-

lipsen vor, deren grosse Halbaxen in den Hauptschnitt des Prismas fallen und durch

$$\mu \sin \psi \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'}$$

ausgedrückt werden, während die kleinen Halbaxen ($= \mu \sin \psi$) senkrecht zum Hauptschnitt stehen.

Eine zweite Annäherung erhalten wir, indem wir in Gleichung (II.) ϱ an die Stelle von $\sin \varrho$ und in dieser Gleichung $F_{(\varrho)} = 0$ $\varrho = \varrho' + \varepsilon$ setzen, unter ϱ' den Radius vector einer jenor Ellipsen verstanden, und nun den kleinen Zuwachs ε derart bestimmen, dass der Gleichung $F_{(\varrho)} = 0$ unter Berücksichtigung der Glieder dritter Dimension Genüge geschieht. Man erhält auf diese Weise

$$\varepsilon = - \frac{F_{(\varrho')}}{\left[\frac{dF}{d\varrho} \right]_{\varrho'}}$$

oder

$$IV. \quad \varepsilon = - \frac{1}{4N^4} \cdot \sin 2\alpha' \sin^2 \psi \cos \omega (\mu^2 \cos^2 \alpha - N^2).$$

Denkt man sich nun das Ellipsensystem (III.) entworfen, so erhält man daraus mit hinreichender Genauigkeit das gesuchte ovale Ringsystem, indem man die Radien Vectoren der Ellipsen um die Grösse ε corrigit. Da $\mu^2 \cos^2 \alpha - N^2$ stets positiv ist, so ist ε negativ von $\omega = -\frac{1}{2}\pi$ bis $\omega = +\frac{1}{2}\pi$, positiv von $\omega = \frac{1}{2}\pi$ bis $\omega = \frac{3}{2}\pi$, und verschwindet für $\omega = \frac{1}{2}\pi$ und $\omega = \frac{3}{2}\pi$. Jede ovale Curve geht daher durch die Endpunkte der kleinen Axe der zugehörigen Ellipse, und verläuft auf der Seite der geringeren Brechbarkeit innerhalb der Ellipse, nach der Seite der grösseren Brechbarkeit tritt sie aus derselben heraus. Das ovale Ringsystem schlingt sich um den auf der gebrochenen Normale der Hinterfläche des Prismas gelegenen Mittelpunkt des Ellipsensystems, welcher, obgleich jetzt nicht mehr Mittelpunkt der Ringe selbst, für die gegenwärtige Erscheinung dieselbe Bedeutung beibehält wie früher der Mittelpunkt der Kreisringe, während die ovalen Curven in jeder Hinsicht die Rolle dieser Kreise übernehmen.

Es braucht kaum noch erwähnt zu werden, dass die kreisförmigen Ringe als specielle Fälle in der vorliegenden allge-

meineren Theorie enthalten sind. Wird z. B. der Winkel $\alpha = 0$, d. h. hat man statt eines Prismas eine planparallele Platte, so zieht sich die Gleichung (II.) auf

$$\sin^2\varrho - \mu^2 \sin^2\psi = 0$$

zurück. Für $\mu = 1$, d. h. wenn sich zwischen den unter beliebigem Winkel zu einander geneigten Flächen Luft befindet, ergibt sich

$$\sin\varrho = \sin\psi$$

schon unmittelbar aus den Gleichungen (1.—4). —

Anmerkung zu Abschnitt IX. Herr K. Exner *) hat dasjenige Ringsystem, welches Babinet geschen zu haben glaubte, mittelst zweier Glasplatten, auf welchen eine und dieselbe Bestäubung in ganz gleicher Weise photographirt war, wirklich dargestellt, in Uebereinstimmung mit dem Stokes'schen Princip, wie dasselbe oben formulirt oder vielmehr richtig gestellt worden ist.

Herr Prof. Wintrich

sprach über

Beleuchtung und die Summirung oder Multiplikation der Lichtquellen im Gebiete der medicinischen Diagnostik.

Diese Mittheilung soll eine Vervollständigung der Demonstration des Vortragenden über seine kleinen Kugellampen und Endoskopröhren in voriger Sitzung sein.

Wenn der gebildetste und geübteste Arzt und ein Virtuose in der Concentration und Ablenkung der Aufmerksamkeit auf einen Schlag erblindet, so wird er ausser Stand gesetzt, in unzählbaren Fällen eine Diagnose stellen zu können.

Das genaue, physische Sehen kann nur der Dichter und der Metaphysiker unter den Lernenden und Lehrern *) entbehren und allenfalls auch noch der Musiker und Kopfrechner, aber nie ein guter Arzt.

*) Wiener Sitzungsberichte Bd. LXXII. II. Abth. 1875.

*) Im Gegensatze zu den nichtlernenden Idioten; dieses Wort nur im Sinne der griechischen Philosophen und nicht in dem der modernen Psychiatrie genommen! —

Man hat in dem bezeichneten Gebiete keine Mühe, keine Kosten gescheut, zumal, wenn der eigene Beutel verschont geblieben, um die intensivsten künstlichen Lichtquellen und Apparate zu benützen und zu construiren als Ersatz des directen oder reflectirten Sonnenlichtes und zwar zuweilen mit einem enormen Aufwande dramatischer Kunst, wie wir solchen von den ältesten Zeiten der menschlichen Cultur bis zur Stunde als Mittel des Effektes in verschiedener Art angewendet sehen.

Die elektrische — die Hydrooxygen-, die Magnesiumlampe etc. geben nicht blos dem rechtschaffenen Forscher, Krieger und Künstler, sondern auch mitunter dem Charlatan und Betrüger die erwünschte Gelegenheit, seine Zwecke und Absichten in den verschiedensten Situationen der menschlichen Gesellschaft zu erreichen.

Aber beim redlichen und unterrichteten Arzte handelt es sich nicht in jedem Falle darum, die Sehobjecte möglichst intensiv beleuchtet zu zeigen und zu beobachten, sondern alle Details des Explorationsgegenstandes deutlich genug zu sehen.

Dazu dienen das unverschleierte Sonnenlicht und die demselben zunächst stehenden Lichtquellen nur in der geringeren Zahl von Fällen und zwar aus folgenden drei Gründen:

1) Unsere Gehirnganglien und das menschliche Auge sind so gestaltet, dass sie bei fortwährend starker Reizung abgestumpft werden gegen schwächere Erregung.

Die Goldarbeiter z. B., welche fort und fort bei mangelndem Tageslichte nur das Kugellicht benützten, sind nicht mehr im Stande, bei der hellsten Lampe feinere Arbeiten auszuführen. Dieselbe Unfähigkeit zeigt sich unter denselben Bedingungen bei den Graveuren, Handschuhnäherinnen, Schustern, Schneidern etc. und auch beim Arzte.

Ich selbst diene als Beispiel. Nachdem ich das elektrische Licht mit 68 grossen Bunsen'schen Elementen, dann das Kreidelicht, dann das Magnesiumlicht mit der Solomon'schen Lampe mehrere Monate der Prüfung und des Urtheils halber fast ausschliesslich verwendet hatte, war es mir unmöglich geworden bei geringerer Lichtintensität mit Genauigkeit laryngoskopiren zu können!

Anderen und zwar in sehr weiten Kreisen bekannten Männern (*nomina sunt odiosa*) ging es nicht besser. Da nun ein Arzt, der blos bei so intensiven Lichtquellen seinen effektvollen

Unterricht genossen, unfähig wird, den gegebenen Verhältnissen gerecht zu werden, und selbst ein Kliniker und Consiliararzt seine Hydrooxygenlampe etc. nicht überall mitnehmen kann, so berauben sich beide der Fähigkeit, unter den verschiedensten Verhältnissen an verschiedenen Orten und sehr verschiedenen Krankenzimmern und Krankenlagern noch gut und zur Diagnose genügend beobachten zu können.

2) Der zweite Grund erweist sich kaum minder wichtig.

Am deutlichsten dürfte dieser verständlich werden durch eine Analogie.

Es photographire ein geübter Künstler den Kopf eines Menschen bei Sonnenlicht und zwar auf einer sehr empfindlichen Jodcollodiumschichte. Wie erscheint das erhaltene Bild? Weisse Lichter, tiefe Schatten und in diesen kein Detail, keine sogenannten Mitteltöne, ein Bild im rustikalen Geschmacke, ohne genaue Wiedergabe des Objectes in seinen sonst sichtbaren feineren Einzelheiten.

Ebenso erleuchtet das Licht der Sonne und der ihr nahe stehenden Lichtquellen z. B. die Gegenden des Kehlkopfes ober- und unterhalb und diesen selbst. Starke Beleuchtung der vorstehenden Theile und tiefe Schatten und das, was innerhalb des Schattens vorhanden ist, undeutlich oder gar nicht sichtbar! —

Während eine geringere Differenz zwischen Licht und Schatten bei weniger intensiver aber immerhin für den nicht verzogenen, nicht verwöhnten aber geübten Beobachter genügenden Beleuchtung ein zufriedenstellendes Resultat erlaubt.

3) Der dritte Grund liegt in den Untersuchungsobjecten selbst.

Kein humaner Arzt wird wagen, eine der genannten intensiven Lichtquellen zur Ophthalmoskopie zu benützen. Die stark entwickelte Wärme bei Anwendung des Sonnenlichtes mittelst eines Hohlspiegels kann eine unvorsichtig angestellte Otoskopie bedenklich machen.

Unschädlicher in dieser Hinsicht erweisen sich allerdings die genannten Lichtquellen bei der Laryngoskopie oder den Ocular-explorationen per vias elegantes anteriores et posteriores.

Aus diesen Thatsachen und Erfahrungen darf man wohl den Muth und die Berechtigung zu dem Rathe und Ausspruch schöpfen, dass überwiegende Exploration mittelst einer der intensiven Lichtquellen im Allgemeinen vermieden werden müsse und

eine Einseitigkeit involvire, welche nur bei einseitiger Beschäftigung zulässig, aber für die Ausbildung eines Arztes, der z. B. nicht blos Virtuose in Kehlkopfsoperationen etc. werden will, sondern an den verschiedensten Orten und unter sehr wechselnden äusseren Umständen Ocularexplorationen vorzunehmen hat, geradezu als Hinderniss erscheint. Man übe sich unter dem Einflusse aller möglichen Abstufungen der Lichtintensität bis zu jenem Grade der Abschwächung herab, welcher gestattet, mit gespannter Aufmerksamkeit immerhin noch deutlich zu unterscheiden.

Mehrere meiner jungen Freunde sahen mit mir — selbst nach Untergang der Sonne — unter Benützung des abgeblendeten Tageslichtes mittelst eines sehr gut polirten, mit Silber belegten und nur 6 Zoll Brennweite besitzenden Hohlspiegels, welcher ganz nahe an den Mund des Untersuchten gehalten wurde, sehr deutlich den Kehlkopf und seine Nachbarschaft nach oben.

Ueberhaupt wird jener Arzt am besten allen möglichen Verhältnissen, welche eine Ocularuntersuchung erheischen, gerecht werden können, welcher zuerst und überwiegend auch in der Folgezeit sich des möglichst abgeblendeten, zerstreuten Tageslichtes bedient und damit unterrichtet wird.

Hat man aber künstliche Beleuchtung nöthig, so dürfte wohl einer Einrichtung der Vorzug ertheilt werden, welche zulässt dass jeder Arzt sie leicht beschaffen, leicht überall mitnehmen und die Kranken unter allen äusseren Umständen, ob selbe z. B. im Bette und sogar in einer nur von einer Seite zugänglichen Ecke liegen, sitzen oder stehen, noch genügend gut untersuchen kann.

Nach einer solchen Einrichtung waren meine Bemühungen gerichtet und mit Erfolg gekrönt. Meine kleinen Kugelapparate genügten mir unter fast allen möglichen Umständen. Sie sind sehr wohlfeil, sehr handsam, leicht transportabel, unschwer zu repariren und geben ein so intensives Licht, dass ich bei allen geeigneten, zu solchen Explorationen geschickten Individuen die Theilungsstelle der Bronchien sehen und meinen jungen Freunden zeigen konnte.

Und langt die Lichtintensität einer solchen Lampe in einzelnen Explorationsfällen nicht zu, so besitzen wir in der Summirung oder Multiplikation des Lichtes ein leicht beschaffbares Mittel, dennoch auf eine einfache Weise unsere Absicht zu erreichen.

Eine sonderbare Thatsache und, je mehr man sie durch

die verschiedenen Gebiete des menschlichen Wissens und Könbens verfolgt, als eine um so auffallendere tritt sie dem Nachdenkenden entgegen, dass Jahrhunderte — gleichsam auf der Gasse liegende — Wahrheiten und Nutzanwendungen längst bekannter Dinge nicht gesehen, nicht beachtet, nicht gefunden und nicht verwertet werden. Ein solches Hinderniss ist die Gewohnheit und schablonirte Gedankenrichtung einer ganzen Reihe von Generationen, zumal, wenn es im Interesse der besseren Köpfe liegt, eine solche Schablonirung durch Erziehung, Dressur und andere Kunst- und Machtmittel stabil zu erhalten! —

Etwas Derartiges findet sich auch bei unserem kleinwerthigen Gegenstände wieder.

Soweit man von der Gegenwart bis in die graue Vorzeit zurück die Gewohnheiten der Menschen bezüglich der Beleuchtung zu verfolgen Lust und Laune hat, finden sich immer Anhaltspunkte für den Umstand, dass zur Verstärkung des Lichtes die Summirung desselben in Anwendung kam.

Die Zahl der Fackeln bei den Mysterien der Isis, der Fackeltanz bei Eröffnung der Thesmoforienfeste, den Weibern der griechischen Stämme voran die durch Keuschlamm und Nessel-Gewächse tugendgeübte Priesterin als wolf-, luchs- und bärenfeste Jungfrau, das Ner Thamid des Moses mit sieben Flammen vor der Lade im Tempel Salomo's, die nach dem Segen aus Frauennmund entzündete Menora des Sabbath's, der Wettlauf mit Fackeln am Feste der Panathenaeen zur Ehre der Götter des Lichtes, und so auch selbst die häuslichen Gewohnheiten der Griechen und der Römer mit ihren radgeformten Lampen *), sowie noch unzählige Beispiele anderer Völker zeigen für die Gepflogenheit

*) Anmerk.: 1) „Glanzäugig Licht der radgeformten Lampe du,
Gar schön von glücklich späh'nden Grüblern ausgedacht!
Nun deine Art und dein Geschick will kund ich thun:
Mit des Rades Umschwung ausgeformt durch Töpferkunst
Hast du in den Schnauzen Herrlichkeit und Glanz
der Sonn'.“

Aristofanes. Weiberherrschaft, Vers 1 — 5.

2) „Du, Tochter Zeus', den gedoppelten Fackelglanz
erheb'

Hekate rasch in den Händen empor und zur Glyke
leuchte mir!“

Aristofanes. Frösche, Vers 1361—62

und das Geschick, durch Summirung des Lichtes den Glanz und die Leuchtkraft desselben zu erhöhen und damit die Lust, die Freude und die Andacht frommer Seelen nach Bedarf und Absicht kräftigst anzuregen.

Haben die folgenden Geschlechter nicht fort und fort mit immer wachsenden Erfolgen je nach der Verbesserung der Lichtquellen die Summirung des Lichtes geübt?

Schaubuden, grosse und kleine aller Art, für Menschen, hipische Künste, Affen und anderes Gethier, Tanzplätze, Lustgärten, Theater, die Säle, Hallen, Prunkgemächer und Spiegelzimmer in den Palästen der Reichen, der weltlichen und geistlichen Fürsten, Kirchen und die modernen Tempel der kyprischen Göttin geben Zeugniss für die wachsende Kunst, durch vermehrten Lichtglanz und Sinnenreiz den stolzen und kalten Träger des Selbstbewusstseins, der Vernunft und des freien Willens gängelnd zu (? ! — —) — entflammen.

Selbst der Polarmensch vermehrt seine Hauslampe, eine Meermuschel mit Thran und einer Binse als Docht, oder die Zahl der Unaussprechlichen seiner fetten Vögel ebenfalls mit einem eingesteckten Binsenstück als Lebensader für die lieblich duftenden Festflammen, wenn er in eine erhabenere oder besonders lustige Stimmung sich versetzen will.

Was leistet hierin nicht ein grosser Theil des französischen Volkes, so lange die Mode, in der Frömmigkeit superlativ zu sein, es fordert, in den heiligen Stätten?; und was erst in den unheiligen? —

Man könnte solche Beispiele in's unendliche vermehren, wenn es nicht überflüssig und langweilig wäre, — ohne die lichtstrahlenden Kunstwerke der Pyrotechniker zu vergessen.

Es sei genug! Wir sehen ja ohnehin, dass die Summirung oder Multiplikation (als kürzere und bequemere Form der Addition aufgefasst) — des Lichtes von jeher und bis zur Stunde in der manigfältigsten Weise und zu unendlich verschiedenen Zwecken und Absichten im Gebranche war und ist.

Trotz dieser vielfältigen, leicht zugänglichen und täglich — im wahren Sinne des Wortes — in die Augen springenden Unterrichtsgelegenheit hat man in manchen Gebieten der Kunst und Wissenschaft die Anwendung der Lichtsummirung nicht beachtet, man will nicht sagen — verschmäht.

Es existiren z. B. Photographieen, welche in finstern

Räumen mittelst der Solomon'schen Magnesiumlampe (J. Solomon, 22. Red-Lion Square, London) aufgenommen wurden — und sie waren schlecht! Warum? Weil zu grelle Lichtstellen mit zu tiefen Schattenpartieen klecksig miteinander verbunden waren.

Hätte man mit einer zweiten, selbst dritten Magnesiumlampe die Schattenstellen seitlich, wenn auch durch grössere Entfernung oder mattgeschliffene Gläser abgeschwächt erleuchtet, oder durch grosse Planspiegel mittelst des Reflexes bei Einer Lampe dieselbe Abschwächung der Schattenstellen versucht, so würde das Resultat sicher ein befriedigenderes geworden sein, — und doch lag eine solche Verwerthung so nahe!

Auf dem Gebiete der medicinischen Diagnostik hat man die Intensität der einzelnen Lichtquellen möglichst hoch gesteigert, aber die Summirung des Lichtes da, wo solche sehr wünschenswerth und nützlich erscheint, unterlassen.

Man verdoppelte, wie auf Leuchthürmen, die Flamme einer Oellampe dadurch, dass den kleineren Runddocht noch ein grösserer umgibt und so die innere Flamme durch die äussere verstärkt wird (Türck, v. Bruns); ja man leitete Sauerstoffgas hinzu, um die Intensität cum grano salis noch zu verstärken (v. Bruns).

Alle diese Vorrichtungen bergen, wie die elektrische, die Hydrooxygen-, die Magnesium-Lampe u. s. w. ausser den bereits erwähnten Nachtheilen noch diesen, dass sie, abgesehen vom Kostenpunkt, den allgemeineren, allen möglichen Situationen gewachsenen Gebrauch ausschliessen.

Man vermehrte die Lichtstärke durch Sammlung der divergirenden oder parallelen Lichtstrahlen mittelst verschiedener Linsen oder geeigneter Reflectoren.

Derartige, mitunter sehr theuere und wenig handsame Apparate existiren eine grosse Zahl.

Das einfachste und zunächst liegende Verfahren, mit Hülfe der Summirung des Lichtes eine in der Rocktasche transportable, wohlfeile und allen Anforderungen und Verhältnissen entsprechende Vorrichtung zu construirenen, unterblieb bisher.

Eine solche zeigte der Vortragende der Gesellschaft und führte zugleich diejenigen Experimente den Anwesenden vor, welche geeignet schienen, den Gebrauch des Apparates zu erläutern.

Er besteht aus einer kleinen Ligroinlampe, einer kleinen Glaskugel und einem Reflexspiegel, welche letztere in dünnwandigen Messingröhren eingeschlossen sind.

1) Die Ligroinlampe. Ein $3\frac{1}{2}$ Centimeter hohe und 3 Centimeter im Lumen haltende, sehr dünne Messingröhre ist unten gasdicht verlöhet und nach oben durch einen mit gutem Schraubengewinde versehenen Deckel fest verschlossen.

In der unteren Hülse ist ein 2 Centimeter im Lumen haltender vom Boden bis an den unteren Rand der Mutterschraube reichender aus Eisendraht gefertigter und gegitterter Cylinder angelöhet.

In das Lumen dieses Cylinders steckt man fast bis oben hin ziemlich locker Baumwolle und giesst nun Ligroin im Ueberschuss darauf.

Das überschüssige Ligroin entfernt man durch Umstürzen des Lampencylinders.

Der aufschraubbare Deckel trägt in der Mitte ein von seinem oberen Rande 42 Millimeter emporragendes Röhrensystem. Es sind drei sehr dünnwandige Röhren angebracht. Die innerste derselben ist gespalten und reicht von der unteren Fläche des Deckels 6 Millimeter abwärts. Ihr Lumen hält $4\frac{1}{2}$ Millimeter. die zweite Röhre ist gasdicht in den Deckel eingelöhet. Ihr Lumen beträgt $5\frac{1}{2}$ Millimeter. Sie reicht 3 Millimeter vom Deckel abwärts. Die gespaltene Röhre Nr. 1 ist unten so an die 2. Röhre angelöhet, dass ein Dritttheil des Zwischenraumes frei bleibt.

Die äusserste dritte Röhre umschliesst die zweite zügig und befindet sich an der oberen Fläche des Deckels. Sie kann durch ein Schraubengewinde etwa 4 Millimeter über den oberen Rand der Röhre 2 hinausgeschraubt werden, wodurch die Verkleinerung der Flamme beliebig regulirt werden kann.

Die gespaltene Röhre trägt den nicht gerollten aus groben Wollfäden bestehenden Docht, welcher abwärts nur etwa $1\frac{1}{2}$ Centimeter lang vorsteht und auf der ligroingetränkten Baumwolle aufsitzt.

Entzündet man den Docht, so bildet sich eine wunderschön hell brennende Doppelflamme, nämlich die Dochtflamme und um diese die äussere Flamme durch das Ligroingas, welches zwischen der ersten und zweiten Röhre und der Spalte bei der Erwärmung sofort aufsteigt.

Zur Begünstigung der Gasentwicklung dient der Raum zwischen dem Gittercylinder und dem äusseren Lampenmantel, in welchem Raume sich keine Baumwolle (oder Schwamm) befindet.

Das Gas kann nur auf dem bezeichneten Wege entweichen.

Damit haben wir eine bequeme Summirung des Lichtes, wie solche bereits anderweitig aber zu kostspielig, zu complicirt, nicht gut transportabel und mit lästiger Wärmeentwicklung verwerthet worden ist.

2) Die sehr sorgfältig geblasene Glaskugel hat einen Durchmesser von 28 Millimeter. Unten einen 6 Millimeter dicken und 8 Millimeter langen Zapfen, oben ein eben so hohes mit einem schmalen vorstehenden Rande versehenes Ansatzrörchen. Gefüllt wird sie mit destillirtem Wasser, welchem 6% Salpetersäure zugesetzt sind, oder mit wasserhellem Glycerin. Man kann die Flüssigkeit schwach blau färben durch Anilinblau oder ein passendes Kupfersalz. Die Brennweite ergibt sich aus dem Durchmesser der Kugel und aus der Dichtigkeit der Füllung von selbst.

Verschlossen wird das Eingiessrörchen durch ein kurzes Stück Kautschukröhre mit einem kleinen Gummistöpselchen nach oben.

Sie wird durch eine sehr einfache Vorrichtung in eine horizontal stehende 6 Centimeter lange und etwa über 3 Centimeter im Lumen haltende Messingröhre angeschoben und durch eine Hülse befestigt. Von der Flamme steht die Kugel nur 8 Millimeter (an der convexesten Stelle) ab.

3) Am entgegengesetzten Ende dieser Röhre schiebt man eine Hülse ein, welche ein silberbelegtes Hohlspiegelchen (Uhrglas) mit 28 Millimeter Krümmungsradius trägt. Dieser Reflector kann der Flamme verschieden weit genähert werden, je nach der Absicht des Untersuchers. Die grösste Intensität erreicht man, wenn die umgekehrte Flamme des Hohlspiegels die Lampenflamme mit ihrem Bilde deckt, oder etwas grösser erscheint, als letztere *).

Die Lampenflamme steht also etwas innerhalb der Bildweite des Hohlspiegels (Centrum des Krümmungsradius) — näher gegen den Hohlspiegel zu.

Damit ist die zweite Art der ebenfalls sonst auch verwendeten Summirung des Lichtes gegeben.

*) Habe aus praktischen Rücksichten die mathematische Behandlung der gegebenen Verhältnisse unterlassen.

Die horizontal stehende Röhre hat nach aufwärts einen $3\frac{1}{2}$ Centimeter hohen und 3 Centimeter im Lumen haltenden, also sehr weiten Schlot, wodurch die zu grosse Erhitzung verhindert wird. (Fehler des Lämpchens bei dem Endoskope Demarquay's).

Der obere Rand dieses Schlotes trägt eine Vorrichtung, in welche ein doppeltes Kugelgelenk eingeschraubt werden kann.

Damit ist der kleine, leichte Apparat an eine Stirnbinde leicht beweglich zu befestigen, — wenn man beide Hände zu einer Operation etc. frei haben will.

Nach unten befindet sich ein kürzerer solcher Röhrenansatz, an welchem die brennende Lampe angeschoben wird.

Die Anschiebhülse der Lampe dient auch dazu, durch Drehen die Grösse der Flamme beliebig zu reguliren, weil dadurch die äusserste Hülse des Dochträgers aufwärts steigt.

Dieses Lämpchen gibt, wie sich die Anwesenden überzeugen können, ein sehr intensives Licht *).

Man hat nicht nöthig, einen Reflexspiegel zu gebrauchen, da man den Apparat ganz nahe an das Untersuchungsobjekt bringen kann, und so eine directe Beleuchtung erlangt, welche wegen der leichten Annäherung von der Intensität des Lichtes sehr wenig verlieren lässt. (Abnahme der Lichtstärke in quadratischem Verhältnisse nach der Entfernung).

Zwei solche Kugellampen können ohne Beeinträchtigung der Untersuchung nebeneinander wirken und die Lichtstärke verdoppeln, wie sofort aus dem Experimente erhellt. —

Diese Art der Summirung wurde bis jetzt nicht beachtet.

Was mit dieser so leicht zu bewerkstelligenden Multiplikation der beschriebenen Kugellampen nicht zu sehen ist, das vermag man auch mit dem Sonnenlichte oder mit den diesem zunächst stehenden intensiven Lichtquellen nicht zu erblicken, wie der oft geübte Vergleich belehrt hat.

Sind zur Untersuchung Planspiegel nöthig, auf welche das Licht der Kugellampe direct zu strahlen hat, wie z. B. bei der Laryngoskopie, so kann man auch an diesen die Summirung des Lichtes bewerkstelligen.

Wenn nämlich ein ovaler Kehlkopfspiegel mit der üblichen

*) Optikus G. Pretscher in Nürnberg, Waitzenstrasse 1481, liefert solche Kugellämpchen nach einem von mir gefertigten Muster gut und billig.

Winkelstellung der Spiegelfläche zum Stiele so gefertigt wird, dass zwei Spiegelflächen, die obere kleinere zur unteren grösseren in einem Winkel von zwei und einen halben Grad aneinander stossend das Oval bilden, so fallen bei richtiger Einstellung die reflectirten Strahlen beider Flächen auf dem Kehlkopfe zusammen und geben auf diese Art eine doppelt starke Beleuchtung. Die Aufmerksamkeit concentrire man auf das Bild der grösseren unteren Fläche.

Der Vortragende macht die entsprechenden Versuche mit einem grösseren runden Planspiegel gegenüber von mehreren Lichtflammen, welche in verschiedenen Winkeln ihre Strahlen auf den Spiegel fallen lassen in der Weise, dass die Reflexbilder an einer Stelle des vorgehaltenen Papiers sich vereinigen und die Intensität direct proportional der Zahl der Flammen sich gesteigert zeigt.

Zuletzt legt derselbe einen Kehlkopfspiegel mit zwei Spiegelflächen vor und demonstriert die Verdoppelung der Lichtstärke durch geeignete Winkelstellung zur Lichtquelle und die Abschwächung der Beleuchtungskraft, wenn nach veränderter Wendung die beiden Reflexbilder der Spiegelflächen nicht mehr aufeinander fallen.

Weitere Versuche mit einer grösseren Zahl von Hohlspiegeln wurden wegen Mangel an Zeit unterlassen.

Zum Schlusse demonstrierte der Vortragende die Unbrauchbarkeit der Summirung des Lichtes mit zwei Hohlspiegeln von gleicher Brennweite, denn die geringste Veränderung der Entfernung derselben vom Untersuchungsobjecte und vice versa verursacht sofort das Voneinanderweichen der Segmente der beiden Lichtkegel und vernichtet damit die Absicht des Explorators.

Sitzung vom 8. Mai 1876.

Herr Prof. Gordan

machte folgende Mittheilung:

Ein Hauptsatz der Algebra. •

Gauss hat (vgl. 3. Band seiner Werke pag. 33—56 2. Beweis) den Satz bewiesen, dass jede ganze, rationale, algebraische Funktion einer Variablen x in lineare Faktoren zerlegt werden kann.

Ich versuche hier, den Gauss'schen Beweis in einigen wesentlichen Punkten zu vereinfachen, übergehe aber dabei einige Ausführungen, welche allgemein bekannt sind. Z. B. setze ich die beiden Sätze als bekannt voraus:

Verschwindet die Resultante 2er Funktionen, so haben dieselben einen gemeinsamen Faktor und umgekehrt und:

Jede ganze Funktion kann nur auf eine Weise in Primfaktoren zerlegt werden.

Es soll hier der folgende Satz bewiesen werden:

Jede Gleichung:

$$f(x) = x^n + ax^{n-1} + bx^{n-2} \dots = 0$$

mit gegebenen reellen Coefficienten besitzt eine Wurzel.

Ist n eine ungerade Zahl, so hahen $f(+\infty)$ und $f(-\infty)$ verschiedene Vorzeichen; dann gibt es einen Werth von x , in welchem f sein Vorzeichen ändert, also verschwindet.

Ist n hingegen eine gerade Zahl, so machen wir mit Gauss 2 Voraussetzungen:

I. Jede Gleichung mit reellen Coefficienten, deren Grad den Faktor 2 in einer niedrigeren Potenz als n enthält, besitzt eine Wurzel.

II. Jede Gleichung mit reellen Coefficienten, deren Grad kleiner als n ist, und den Faktor 2 in keiner höheren Potenz als n enthält, besitzt eine Wurzel.

Kann man nämlich den Beweis unter diesen beiden Voraussetzungen führen, so ist der Satz allgemein gültig.

Die Resultante:

$$R_{f(x), P(x, u)} \text{ *)}$$

*) Unter Resultante der Funktionen:

$$f = a_1 x^\nu + a_1 x^{\nu-1} + a_2 x^{\nu-2} \dots$$

$$g = a_0 x^\mu + a_1 x^{\mu-1} + \dots$$

verstehe ich den Ausdruck

$$R_{f,g} = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & \dots \\ 0 & a_0 & a_1 & a_2 & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & \dots \\ 0 & a_0 & a_1 & a_2 & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \end{vmatrix}$$

der beiden Funktionen $f(x)$ und:

$$P(x, u) = f'(x) + \frac{u}{2!} f''(x) + \frac{u^2}{3!} f'''(x) \dots$$

ist eine Funktion von u vom Grade $n(n-1)$, in welcher $u^{n(n-1)}$ den Coefficienten 1 hat. Sie ist sowohl die Resultante der Funktionen:

$$f(x) + uP(x, u) = f(x+u)$$

und $P(x-u, u)$ als auch, da sie simultane Invariante dieser Funktionen ist, die Resultante der Funktionen:

$$f(x) \text{ und } P(x-u, u) = P(x, -u)$$

Sie ist somit eine grade Funktion von u also eine ganze von u^2 .

Als solche besitzt sie den Grad $n \frac{(n-1)}{2}$.

Diese Zahl hat den Faktor 2 in einer geringeren Potenz als n , mithin besitzt die Gleichung $R_{f(x), P(x, u)} = 0$ nach V. I eine Wurzel. Bezeichnen wir dieselbe durch v , so entsteht die Identität:

$$R_{f(x), P(x, v)} = 0$$

welche zeigt, dass $f(x)$ und $P(x, v)$ einen gemeinsamen Faktor besitzen, dass also $f(x)$ in Faktoren zerfallbar ist.

$f(x)$ kann nun nur auf eine Weise in Primfaktoren (d. h. nicht weiter zerfallbare Faktoren) zerfällt werden; ich bezeichne dieselben durch: **)

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_\rho$$

so dass:

$$f(x) = \varphi_1(x)\varphi_2(x)\varphi_3(x) \dots \varphi_\rho(x)$$

ist. Diese Primfaktoren sind theils reell, theils paarweise conjugirt imaginär. Kommt nun unter den φ_i eine oder mehrere reelle Funktionen vor oder sind sie alle imaginär, ist jedoch ihre Zahl grösser als 2, so besitzt $f(x)$ einen reellen Faktor $g(x)$.

Setzen wir dann:

$$f(x) = g(x)h(x)$$

so besitzt der Grad von mindestens einer der Funktionen $g(x)$ oder $h(x)$, etwa $g(x)$, den Faktor 2 in keiner höheren Potenz als n . Nach V. II. hat alsdann $g(x) = 0$ eine Wurzel, mithin auch $f(x) = 0$.

**) Ich wähle die Faktoren von f stets so, dass der Coefficient der höchsten Potenz 1 ist.

Es bleibt somit nur noch der Fall zu erledigen, wo $f(x)$ das Produkt zweier conjugirter imaginärer Primfaktoren ist:

I $f(x) = \varphi(x) \cdot \psi(x)$

Der grösste gemeinsame Faktor von $f(x)$ und $P(x, v)$ muss einer dieser beiden Primfaktoren, etwa $\varphi(x)$ sein, er ist gleichzeitig Faktor von

$$f(x + v) = f(x) + vP(x, v)$$

Da $\varphi(x)$ imaginär ist, so ist v gleichfalls imaginär; ich will

II $v = \alpha + i\beta$

setzen.

Da $\varphi(x)$ und $\psi(x)$ die einzigen Primfaktoren von $f(x)$ sind, so sind die Funktionen $\varphi(x + v)$ und $\psi(x + v)$ die einzigen von $f(x + v)$; eine von ihnen muss mit $\varphi(x)$, welches ja auch Faktor von $f(x + v)$ ist, übereinstimmen. Der Ausdruck $\varphi(x + v) - \varphi(x)$ hat die Grösse $\frac{nv}{2}$ als Coefficienten von $x^{\frac{n}{2}-1}$, verschwindet also nicht identisch; mithin hat man:

$$\varphi(x) = \psi(x + v)$$

oder nach II:

$$\varphi(x) = \psi(x + \alpha + i\beta)$$

Ersetzt man hierin x durch $x - a - i\beta$ und ändert man das Vorzeichen von i , wobei φ in ψ übergeht, so entstehen die Relationen:

$$\varphi(x - \alpha - i\beta) = \psi(x)$$

$$\psi(x) = \varphi(x + \alpha - i\beta)$$

$$\psi(x - \alpha + i\beta) = \varphi(x).$$

Mithin verschwindet der Ausdruck:

$$\varphi(x + \alpha - i\beta) - \varphi(x - a - i\beta)$$

und darin der Coefficient $n\alpha$ von $x^{\frac{n}{2}-1}$.

Die Funktion:

$$\varphi(x - \frac{i\beta}{2}) = \psi(x + \frac{i\beta}{2})$$

ändert mit i nicht ihren Werth, hat also nur reelle Coefficienten.

Ihr Grad $\frac{n}{2}$ besitzt den Faktor 2 in einer niedern Potenz als n , mithin hat die Gleichung:

$$\varphi(x - \frac{i\beta}{2}) = 0$$

n. V. I eine Wurzel; ein Gleichtes gilt für die Gleichungen:

$$\varphi(x) = 0 \text{ und } f(x) = 0.$$

Herr Prof. Lommel

besprach

Elektrische Staubfiguren im Raum.

In der Absicht, die Vorgänge bei Entstehung der Lichtenberg'schen Figuren im Raum rings um den zu ihrer Darstellung dienenden Leiter kennen zu lernen, wurde ein 4^{mm}5 dickes und 25^{cm} langes Messingstäbchen, welches am einen Ende zugespitzt war und am andern eine Messingkugel von 22^{mm} Durchmesser trug, horizontal auf eine Platte von Hartkautschuk gelegt, so dass das die Kugel tragende Ende noch einige Centimeter frei in die Luft hinausragte und dem Conductor der Elektrisirmaschine bis auf etwa 2^{cm} Entfernung gegenüberstand. Die Spitze war von den Rändern der Platte, welche auf einem hölzernen Tischchen lag, nach allen Seiten mindestens 4—5^{cm} entfernt. Nun wurde ein (oder auch mehrere) Funken vom Conductor auf die Kugel überschlagen gelassen, sodann Conductor und Stäbchen durch Berührung entladen, und die Platte, nachdem das Stäbchen entfernt war, mit einem Gemisch aus Mennige und Bärlappssamen bestäubt, worauf folgende Staubfigur zum Vorschein kam. Die Spur des Stäbchens ist durch einen rothen Streifen, die Stelle, wo die Spitze lag, durch einen runden rothen Fleck bezeichnet. Auf jeder Seite ist der Streifen von einem 5—7^{mm} breiten dunkeln Raum eingefasst, welcher von gelber Bestäubung begrenzt, nach aussen hin zahlreiche gelbe verästelte Strahlen entsendet. Der rothe Fleck bildet den Nabel einer nierenförmigen mit rothem Staube spärlich bedeckten dunklen Figur von etwa 6^{cm} Durchmesser, welche mit ihrem tiefen Ausschnitt auf jenem Streifen sitzt wie ein Blatt auf seinem Stiel. Der nierenförmige Raum ist von gelber Bestäubung scharf begrenzt, welche ebenfalls zahlreiche Strahlen nach aussen schiesst. Die Figur entsteht erst im Augenblick des Entladens; man überzeugt sich davon, wenn man die Platte vor dem Ueberschlagen des Funkens bestäubt; im Momente des Ueberschlagens bilden

sich alsdann, nach allen Seiten hin von dem Stab ausfahrend, die bekannten sogenannten „vertieften“ Verästelungen; wird der Stab nun entladen, so sieht man in dem Staube um die Spitze herum die nierenförmige Figur entstehen und bei erneuter Bestäubung in voller Regelmässigkeit hervortreten. Die Figur ist demnach als eine negative anzusehen, denn beim Entladen tritt die positive Elektricität, welche beim Laden auf die Kautschukplatte geflossen war, durch die Spitze wieder ein, was einem Ausströmen von negativer Elektricität gleichzuachten ist.

Noch merkwürdiger ist die positive Figur, welche in ganz gleicher Weise am negativen Conductor erhalten wird. Der rothgewölkte Stiel zeigt in seinem dunkeln Mittelstreif kleine gelbe Sternchen. Er ist umgeben von einer glockenförmigen gelben Hülle, welche, etwa 1^m hinter der Spitze beginnend, sich zu beiden Seiten des Stiels herabsenkt; ihr Umriss ist nach vorn scharf begrenzt, nach hinten aber verwaschen, und lässt daselbst zwischen sich und dem Stiel einen dunklen Raum frei. Die Stelle der Spitze ist durch ein Büschel gelber verästelter Strahlen bezeichnet und befindet sich ebenfalls innerhalb einer dunkeln schwach gelbbestäubten nierenförmigen Figur, welche jedoch weit weniger tief ausgeschnitten ist als im vorigen Fall. Diese nierenförmige Figur ist nach aussen hin von rother Bestäubung begrenzt, welche sich vom Ansatzpunkte aus beiderseits gegen die gelbe Glocke herabsenkt, zwischen sich und dieser einen scharf begrenzten dunkeln Zwischenraum übrig lassend.

Denkt man sich jede der beiden Figuren um ihren Stiel als Axe gedreht, so erhält man elektrische Staubfiguren im Raum, von welchen die gewöhnlichen Lichtenberg'schen Figuren nur specielle Querschnitte sind. Um die verschiedenen Querschnitte darzustellen, wurde der Messingstab in horizontaler Lage isolirt festgeklemmt, und eine Hartkautschukplatte senkrecht zur Längsrichtung des Stabes der Spitze in verschiedenen Entfernung gegenübergestellt. Am positiven Conductor wurde in einer Entfernung von etwas mehr als 3^{cm} von der Spitze eine gelbe Bestäubung von unbestimmten Umrissen erhalten; 3^{cm} von der Spitze erschien ein kleiner schwach röthlich bestäubter dunkler Kreis, umgeben von nach einwärts scharfbegrenzter gelber Bestäubung; dieser Kreis wird immer grösser, je näher an der Spitze die Platte aufgestellt wird; er erreicht seinen grösssten Durchmesser von beiläufig 6^{cm} an der Spitze selbst; seine Mitte

ist alsdann von einem runden rothen Fleck, der negativen Lichtenberg'schen Figur, eingenommen. Um die Querschnitte noch weiter verfolgen zu können, wurde die Kautschukplatte durchbohrt und über den Messingstab geschoben. Etwas hinter der Spitze bildeten sich zwei concentrische gelbe Kreise von resp. 50^{mm} und 17^{mm} Durchmesser, der erstere innen, der letztere aussen scharf begrenzt, beide durch einen dunkeln, schwach roth bestäubten Zwischenraum von einander getrennt; das Loch selbst zeigte eine starke rothe Bestäubung. Schiebt man die Platte noch weiter auf den Stab, so erhält man stets um das Loch eine dunkle von gelbem Staub mit verästelten Strahlen umgebene Kreisfläche von 15 bis 17^{mm} Durchmesser. Man erkennt sofort, dass alle diese Formen aus der Gestalt der oben beschriebenen negativen Meridianfigur gefolgert werden können. Dasselbe gilt von den Querschnitten der positiven Figur; ein Querschnitt durch die Spitze selbst z. B. ergibt die gewöhnliche positive Lichtenberg'sche Figur inmitten einer schwach gelb bestäubten Fläche, welche von einem rothen nach innen scharf begrenzten Kreise umgeben ist. Auch schiefe Schnitte, welche man erhält, indem man die Kautschukplatte unter irgend einem Winkel gegen das Messingstäbchen neigt, ergeben sich stets so, wie man sie nach der Gestalt der betreffenden Meridianfigur erwarten muss.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Ursache der Lichtenberg'schen Figuren in einem rings um den Zuleiter entwickelten eigenthümlichen Bewegungszustand der Luft zu suchen sei, und unterstützen sonach die von Reitlinger und von Bezold vertretene Ansicht über die Entstehung dieser Figuren, während sie mit der Erklärung von Riess, welche eine specifische Mitwirkung der Platte voraussetzt, kaum vereinbar sein dürften.

Herr Professor Hilger

theilte Analysen von Mineralien mit und sprach über die Erkennung gefälschter Rothweine:

1) Wismuthsilbererz aus dem Schapbachthale.

Die quantitative Analyse, von Herrn L. Mutschler ausgeführt, ergab:

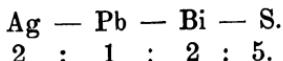
In 100 Theilen:

| | | |
|----------|---|-------|
| Silber | = | 20,36 |
| Blei | = | 20,11 |
| Wismuth | = | 40,59 |
| Eisen | = | 0,87 |
| Schwefel | = | 16,53 |
| | | 98,46 |

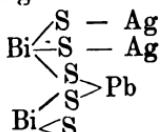
(Die % Zahl für Schwefel ist das Mittel aus 3 Bestimmungen; die übrigen Zahlen das Mittel aus 2 Bestimmungen).

Die berechnete Schwefelmenge beträgt in % 16,37.

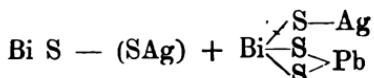
Das Verhältniss zwischen den einzelnen Bestandtheilen stellt sich wie folgt:



Dennach $\text{Ag}_2 \text{PbBi}_2\text{S}_6$ oder $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$. Daraus lässt sich mit Leichtigkeit die Structurformel aufstellen.



oder auch:



BiS als einwertige Atomgruppe, analog dem einwertigen BiO und SAg analog der Gruppe HO. Bi S₃ Ag Pb analog Bi (OH)₃. Diese Formel zusammengezogen



Das Eisen ist bei der Aufstellung der Formel zuvor als FeS_2 in Abzug gebracht.

2) Analyse eines Zinkenits.

Der Zinkenit, bisher nur vom Wolfsberge am Harz bekannt, ist nun auch durch nachstehende Analyse mit Bestimmtheit constatirt in einer neuen Fundstätte »Grube Ludwig im Adlerbach bei Hausach (Kinzigthal).«

Das Material zur Analyse verdanke ich Herrn Professor Dr. Sandberger in Würzburg, der mir auch die übrigen Mineral-species zur Untersuchung überliess.

Die Analyse, von Herrn cand. chem. R. Sendtner ausgeführte, ergab:

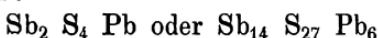
in 100 Theilen:

| | | |
|----------|---|--------|
| Antimon | = | 43,772 |
| Blei | = | 29,194 |
| Eisen | = | 8,101 |
| Schwefel | = | 23,571 |
| | | 99,638 |

Nach Abzug des Eisens als FeS und Berechnung der übrigen Bestandtheile auf 100 werden erhalten:

| | | |
|----------|---|--------|
| Antimon | = | 46,18 |
| Blei | = | 30,80 |
| Schwefel | = | 23,04. |

Diese Zahlen stellen das Verhältniss zwischen den einzelnen Bestandtheilen her:



das durch die früheren Analysen von Rose und Kerl seiner Zeit für Zinkenit festgestellt wurde.

3) Analyse eines Fahlerzes.

Das Fahlerz, dessen Analyse ich hier mittheile, stammt von Grube Klara im Schappbachthale, wo dasselbe neben Clarit, und anderen Mineralspecies, die Sandberger wiederholt in ihren interessanten Verhältnissen uns schilderte, auch sogar neben einem Kobalt enthaltenden Fahlerze auftritt. Auch in vorliegendem Fahlerze musste die Gegenwart von Kobalt und Nickel vermutet werden, wenn man die Fundstätte im Auge behält; dennoch zeigten sich nicht einmal Spuren davon, auch bei Anwendung von grösseren Mengen des Minerale bei den Versuchen, dagegen lag ein Wismuth enthaltendes Fahlerz vor. Die Analyse, welche wegen der äusserst fein überall eingesprengten Gangart (Schwer- spath und Silicat) Schwierigkeiten bot, gab nachstehendes Resultat:

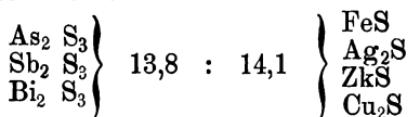
In 100 Theilen: Berechnete Smenge
in %:

| | | | | |
|----------|---|------|---|------|
| Eisen | = | 4,2 | = | 2,4 |
| Silber | = | 0,9 | = | 0,1 |
| Zink | = | 3,0 | = | 1,5 |
| Kupfer | = | 40,2 | = | 10,1 |
| Arsen | = | 11,2 | = | 7,1 |
| Antimon | = | 17,0 | = | 6,6 |
| Wismuth | = | 0,4 | = | 0,1 |
| Schwefel | = | 23,0 | | 27,9 |

Die Differenzen der berechneten Schwefelmengen gegenüber

der gefundenen sind in diesem Falle sicher auf theilweise Zersetzung des Fahlerzes durch Oxydation zurückzuführen, da fünf Schwefelbestimmungen die Zahl 23 nicht überschritten.

Das Verhältniss der Schwefelmenge der Sulfo-Säuren gestaltet sich zu dem der Sulfobase:



oder 3,0 : 3,1 oder 1 : 1

Das Verhältniss der Sulfosäuren zu den Sulfobasen wird demnach auch 0,14 : 0,44 oder 1,0 : 3,1.

4) Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rothwein.
Bei zahlreichen Weinuntersuchungen hatte ich Gelegenheit, die mannichfältigen Vorschläge zur Prüfung des Rothweins auf Beimengungen der Farbstoffe von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, auch Fuchsin experimentell zu untersuchen.

Ohne hier auf eine nähere Kritik und Mittheilung der betreffenden Literatur auf diesem Gebiete einzugehen, theile ich, nach meinen Erfahrungen zunächst, das Verhalten der Farbstoffe des ächten Rothweines, der Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren und des Fuchsin's gegen Aetzkalk und kohlensauren Kalk mit. Vor Allem bemerke ich, dass als ächter Rothwein *Bordeaux*, sowie ächte Rothweine aus Baden, Franken, der Pfalz und des Rheingaues fungirten, die Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren (*Phytolacca*) in vergohrenem Zustande zur Anwendung kamen.

Wird Aetzkalk (in Form von gewöhnlichem gebrannten Kalke oder stark geglühtem Marmor) dem ächten Rothwein zugesetzt, so entsteht eine braune oder mehr schmutzig-blaugraue Farbe, die allmälig auch in Braun übergeht. Seltner beobachtet man vorübergehend das Auftreten einer grünlichen Färbung, die dann sehr bald wieder verschwindet.

Heidelbeersaft wird durch Aetzkalk zunächst intensiv blau gefärbt, welche Färbung einige Zeit anhält, dann allmälig in Grün übergeht. Der Malvenfarbstoff zeigt auf Kalkzusatz meistens sofort eine grüne Färbung.

Der Farbstoff der Kermesbeere wird vollständig zerstört und wird gelb.

Ebenso wird Fuchsinlösung durch Aetzkalk sofort entfärbt. Die bei Heidelbeersaft, Malven entstehenden blauen oder

grünen Färbungen gehen nach längerem Stehen ebenfalls in eine schmutzigbraune Farbe über.

[Ich verweise bei dieser Gelegenheit auf die Mittheilung von J. Nessler (Landwirthschaftliches Wochenblatt des Grossherzogthums Baden. 1876. No. 10), welcher die Anwendung von Kalk und Kreide ebenfalls empfiehlt und in eingehender Weise diese Frage des Verhaltens der verschiedenen Farbstoffe, die zum Färben des Rothweines benützt werden, bespricht.]

Kohlenauren Kalk (Kreide) halte ich ebenfalls, wie Nessler uns schon mittheilte, für sehr geeignet zur Erkennung der betreffenden Farbstoffe. Dessen Anwendung scheint nach wiederholten Versuchen von mir sich in sehr einfacher Weise zu gestalten. Wird nehmlich ein Stück viereckiger Kreide (wie dieselbe als Tafelkreide verkauft wird) an irgend einer Stelle wiederholt mit einigen Tropfen des zu prüfenden Weins oder der betreffenden Flüssigkeit befeuchtet, so treten die charakteristischen Färbungen sehr schön auf und sind deutlich in der weissen Umgebung zu erkennen. Ein Tropfen der Flüssigkeit genügt meistentheils um die Erscheinungen wahrzunehmen, die in folgender Weise auftreten:

- 1) Heidelbeersaft oder mit Heidelbeersaft gefärbter Wein färben sich, auf Kreide gebracht: blau in's Violette spielend.
- 2) Lösungen von Malvenfarbstoff oder Wein, mit Malven gefärbt, färben sich, auf Kreide gebracht: blau oder grün oder beide Färbungen neben einander.
- 3) Kermesbeerensaft bleibt, auf Kreide gebracht, unverändert.
- 4) Fuchsinlösungen werden, ebenfalls mit Kreide in Berührung gebracht, nicht verändert, worauf übrigens schon E. Mach aufmerksam machte.
- 5) Aechter Wein nimmt eine braune oder schiefergraue Färbung nach kurzer Zeit an und verhält sich überhaupt ähnlich wie bei der Probe mit gebranntem Kalke.

Für unsere deutschen Verhältnisse bleiben bei der Prüfung der Rothweine vor Allem beachtenswerth die Farbstoffe der Heidelbeeren und Malven, weniger der Kirschen, kaum der Kermesbeeren, die nur in südlichen Ländern, besonders Spanien, Südfrankreich etc. noch willkommenes Material zum Färben der Weine sind, ebensowenig das Fuchsin.

Aus diesem Grunde mögen die Weinproducenten, -Fabricanten, vor Allem Consumenten dieser verhältnissmässig einfachen Proben gedenken, die überall dort gute, verlässige Resultate geben, wo die Zusätze dieser Farbstofflösungen zum Weine, sei es um die Färbung zu vermehren oder weisse Weine roth zu färben, in nicht zu kleiner Quantität gemacht werden, eine Erscheinung, die in der Praxis kaum vorkommen wird, da überall dort, wo man einmal färbt, mit grösseren Quantitäten gearbeitet werden wird.

Zudem sind die beiden Proben, mit Kreide und gepulvertem gebrannten Kalke, auch für den Laien leicht auszuführen. Bezuglich der Probe mit Kreide wird es wohl kaum einer weiteren Erklärung bedürfen; die Proben mit gepulvertem, gebranntem Kalke kann sehr leicht in der Weise vorgenommen werden, dass man eine kleine Messerspitze voll gebrannten Kalk in ein kleines Weinglas (Liqueurglas) oder Cylinderglas schüttet und den zu prüfenden Wein zugiesst, und zwar unter Umrühren mit einem Löffel, Holz- oder Glasstäbchen.

J. Nessler hat die Kalk- und Kreideprobe in ihrer Zuverlässigkeit bei ächten, badischen Rothweinen, sowie französischen Rothweinen, St. Estèphe, Macon, von Montpellier, Nimes und dem Departement Tarn bestätigt. Ich hatte Gelegenheit, meine Versuche anzustellen, mit französischen Rothweinen, Château Margaux, Château Narsac, Médoc, sowie mit ächten badischen Rothweinen einer Rothweinsorte der Pfalz, »Grävenhäuser« ächten rothen Ahrweinen und einer ächten Sorte »rother Leisten« und fand überall, dass mit Kreide oder gebranntem Kalke niemals eine blaue oder dauernd grüne Färbung eintritt.

Höchst wünschenswerth bleibt es aber jedenfalls, dass dieselben Proben einer eingehenden Prüfung auch bei anderen Rothweinsorten unterzogen werden, namentlich auch Rothweine von verschiedenem Alter Verwendung dabei finden.

Noch halte ich anserdem der Mittheilung werth das Verhalten der ächten Rothweine, sowie der vergohrenen Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, sowie Fuchsin, gegen einige Reagentien, die da und dort empfohlen zur Erkennung, andererseits wieder verworfen werden.

Diese Reagentien sind: eine concentrirte Lösung von Aetzkali, Ammon (Salmiakgeist), eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) in concentrirter Form, Amylalcohol und nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure).

Ich lasse die Resultate in tabellarischer Uebersicht folgen:

| Wasserstoff (Zink und Salzsäure) | Ammon | Aetzkali (concentrirt) | Schwefelsaures Kupferoxyd | Amylalcohol |
|----------------------------------|--|---|---|---|
| Malvenfarbstoff | entfärbt nach kurzer Zeit | färbt grün, allmälig in Gelb übergehend. | braune Farbe | färbt intensiv blau. |
| Kermesbeerensaft (Phytolacca) | entfärbt nach Verlauf von 12 Stunden, auch in concentrirter Form | färbt sofort gelb. färbt sofort gelb. | färbt dunkelbraun in's Grüne übergehend. | lässt nicht die geringste Spur des Farbstoffes. |
| Heidelbeeren-saft | entfärbt sehr langsam; erst nach 12—24 stündiger Einwirkung von Wasserstoffgas | färbt zuerst violet, das aber allmälig in roth und endlich in Braun übergeht. | färbt prachtvoll violett. | nimmt fast allen Farbstoff auf unter intensiver Färbung |
| Fuchsin | entfärbt sofort | Entfärbung. | — | Ebenso. |
| Aechter Rothwein | entfärbt ebenfalls nach langerer Einwirkung | verändert die Farbe allmälig zu braun. | wie Ammon. | bewirkt zuerst keine Veränderung dann allmälig Übergang zu Braun. |
| | | | nimmt kleine Mengen Farbstoff auf u. färbt sich roth. | |

Höchst auffallend war ferner, dass Wasserstoff, (d. i. Zink und Salzsäure) jungen Rothwein (1875) sehr rasch entfärbte, während ältere (1865) äusserst langsam und nie vollständig die Entfärbung zeigten.

Dass mit diesen Mittheilungen das chemische Verhalten des Weinfarbstoffes, sowie der zur Verfälschung des Rothweins dienenden Farbstoffe noch lange nicht festgestellt ist, liegt klar vor Augen. Jedenfalls trägt aber die letzte tabellarische Uebersicht dazu bei, die Unzuverlässigkeit mancher Proben, seiner Zeit empfohlen, klar zu legen. Mögen Interessenten und Forscher neuerdings durch diese Worte veranlasst werden, auf diesem Gebiete zuverlässige Erfahrungen zu sammeln, dazu geeignet, die chemische Beschaffenheit des Weinfarbstoffes, so wie der übrigen, in Frage kommenden Farbstoffe aufzuklären und absolut sichere Unterscheidungsmerkmale festzustellen.

Mit grossem Interesse haben wir daher vor Allem auch den weiteren Mittheilungen von J. Nessler entgegen zu sehen, die er uns in Aussicht stellt.

Sitzung vom 22. Mai 1876.

Zur Feier des Stiftungsfestes der Gesellschaft vereinigte Mitglieder und Gäste ein Festvortrag des Prof. Reess „Ueber fleischfressende Pflanzen.“

Sitzung vom 26. Juni 1876.

Herr Prof. von Gorup

legte die folgenden Mittheilungen vor:

Fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

von E. v. Gorup und H. Will.

(Dritte Mittheilung¹⁾).

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen diastatischer und peptonbildender Fermente in den Pflanzen mussten unsere Aufmerksamkeit auf die von J. D. Hooker in seinem Vortrage auf der britischen Naturforscherversammlung in Belfast (Nature Vol. X, No. 353, p. 366) geinachten höchst merkwürdigen Mittheilungen über die eiweissverdauende Kraft des *Nepenthessecretes* lenken; denn dass es sich hier ebenso wie bei den von uns nachgewiesenen peptonbildenden Fermenten um Fermentwirkung handelte, konnte nicht wohl bezweifelt werden. Hooker fand, dass die von zahlreichen Drüsen im Innern des Schlauches verschiedener Species von *Nepenthes* (»Kannenschlauch«) secernirte Flüssigkeit, welche nach seinen Beobachtungen stets sauer reagirte, auf Eierweiss, rohes Fleisch, Faserstoff und Knorpelsubstanz verdauend, d. h. lösend wirkte. In allen Fällen fand er diese Wirkung sehr deutlich, in manchen geradezu überraschend. Er beobachtete weiterhin, dass die Wirkung eine weniger energetische war, wenn er die aus den Kannen (Schläuchen) entleerten Flüssigkeiten in Glasgefassen mit den zu verdauenden Substanzen in Berührung brachte, wie dann, wenn er die letzteren in die Flüssigkeit der Schläuche einer lebenden Pflanze eintauchte. Auch fand er, dass die Auflösung ohne alle Fäulnisserscheinungen erfolgt. Hooker hält es nach seinen Beobachtungen für wahrscheinlich, dass eine wie Pepsin wirkende Substanz von der inneren Wand des Schlauches abgegeben wird, aber vorzugsweise, nachdem thierische Substanzen in die saure Flüssigkeit gelangt sind. Nach seiner Ansicht würde demnach ein wirksames Secret von gereizten Drüsen secernirt werden. Ueber die Art der Lös-

1) Vergl. diese Ber. Sitzung v. 8. Nov. 1874 u. Sitzung v. 13. Dec. 1875.

ung der Eiweisskörper, ob sie als solche gelöst werden, oder ob in den Lösungen unverdaute Eiweisskörper nicht mehr vorhanden sind, scheint Hooker Versuche nicht angestellt zu haben. Bei dieser Sachlage nahmen wir uns vor, sobald wie uns Material zu Gebote stand, das Nepenthessecret in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, nicht als ob wir in die Angaben Hooker's irgend welches Misstrauen setzten, unsere bereits gewonnenen Erfahrungen liessen uns vielmehr ihre Richtigkeit voraussetzen, wohl aber um das Verhalten des Nepenthessecretes mit jenem der von uns aus verschiedenen Pflanzen erhaltenen peptonbildenden und diastatischen Fermente genauer zu vergleichen. Herrn Reess, der uns vom Anbeginne unserer Untersuchungen mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit durch Rath und That hülfreich zur Seite stand, wofür wir ihm auch an dieser Stelle auf richtigsten Dank sagen, verdanken wir auch in diesem Falle das zur Untersuchung erforderliche Material. Er erhielt es durch die Gefälligkeit des Herrn Gaerdt, Inspector der Borsig'schen Gärten in Moabit, und wurde die Aufsammlung und Verwahrung des Secrets unter Mitwirkung des Hrn. Bretschneider, z. Z. in Berlin, bewerkstelligt. Das Secret wurde in der Art gewonnen, dass die gefüllten Kannen verschiedener Nepenthesspecies, hauptsächlich *Nepenthes phyllamphora* Willd. und *N. gracilis* Korth. von Zeit zu Zeit entleert wurden, und zwar wurde beim Sammeln das Secret solcher Kannen, in welche bereits Insecten eingedrungen waren, und deren Inhalt Insectenreste enthielt, von jenem, welches frei von Insecten erschien, getrennt aufgefangen. Die so gewonnenen Secrete kamen uns in reinen, wohlverwahrten und versiegelten Gläschen zu.

Die darin enthaltene Flüssigkeit war nahezu farblos, schwach opalisirend bis ganz klar, völlig geruchlos und von verschiedener Consistenz. Der Inhalt einiger Gläschen war mehr dickflüssig, der anderer rein wässrig dünnflüssig. Ein irgendwie ausgesprochener Geschmack war nicht wahrzunehmen. Die Flüssigkeit aus nicht gereizten Drüsen stammend reagirte neutral oder höchstens kaum bemerklich sauer, jene aus gereizten Drüsen aber röthete Lackmus entschieden. Die Röthung des Papiers verschwand beim Liegen an der Luft nicht vollständig. Wir erwähnen dieses Umstandes insbesondere deshalb, weil Hooker das Nepenthessecret stets sauer reagirend fand.

Zu den Verdauungsversuchen wurde mit Bezugnahme auf

Hooker's Vermuthung, wonach die wie Pepsin wirkende Substanz erst dann secernirt würde, nachdem thierische Stoffe, z. B. Insecten in die Kannen gelangt sind, zunächst das Secret aus gereizten Drüsen, dann aber auch jenes aus nicht gereizten verwendet, nachdem bei ersterem die darin enthaltenen Insectenreste durch Coliren entfernt waren.

I. Versuche mit aus gereizten Drüsen stammenden Secreten.

1) Nach der Grünhagen'schen Methode durch höchst verdünnte Salzsäure (2 pr. m. Säuregehalt) zur Gallerte aufgequolles Fibrin aus Ochsenblut, von der anhängenden Salzsäure durch Pressen möglichst vollständig befreit, verhielt sich gegen das Secret folgendermaassen. Eine Flocke in das Secret gebracht, löste sich darin bei einer Temperatur von +40° C. in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde nahezu vollständig zur schwach opalisirenden Lösung auf. Betrug die Temperatur 20° C., so erfolgte die Lösung erst innerhalb 2 Stunden, war aber ebenso vollständig. Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure von 0.2 pCt. Säuregehalt beschleunigte die Lösung so sehr, dass sie schon in $\frac{1}{4}$ Stunde erfolgte. Vergleichende Versuche mit nach der Wittich-Hüfner'schen Methode aus Schweinsmagen gewonnener Pepsinlösung zeigten, dass hier die Wirkung nicht rascher und nicht vollständiger war, wie bei dem Nepenthessecrete. Nach zweistündiger Einwirkung des Secretes auf das Fibrin blieben die filtrirten Lösungen beim Kochen völlig klar, wurden weder durch Mineralsäuren, noch nach Zusatz von Essigsäure durch Ferrocyanikalium gefällt, wohl aber durch Sublimat, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure. Mit Natronlauge und höchst verdünnter Kupfersulfatlösung gaben sie prachtvoll rein und gesättigt rosarote Färbung (Biuretreaction). Die letztere war ebenso intensiv wie bei durch Pepsin verflüssigtem Fibrin.

Controlversuche mit verdünnter Salzsäure (2 p. m. Säuregehalt) und gallertigem Fibrin gaben wie in allen früheren Fällen völlig negative Resultate. Ebenso verhielt sich das Secret selbst gegen obiges Reagens negativ.

2) Kleine Scheibchen von geronnenem Hühnereiweiss mit dem Secret und ein oder zwei Tropfen höchst verdünnter Salzsäure in Wechselwirkung gebracht, erschienen nach 24stün-

diger Einwirkung bei +20° C. an den Kanten angegriffen und durchscheinend. Das Filtrat gab mit Natronlauge und verdünnter Kupfersulfatlösung deutliche Biuretreaction (rosarote Färbung).

3) Rohes Fleisch in derselben Weise behandelt, wurde bald an den Kanten durchscheinend, quoll etwas und ging theilweise in Lösung ohne alle Fäulnisserscheinungen. Nach 48stündiger Einwirkung war eine weitere Veränderung nicht mehr zu bemerken. Das Filtrat blieb beim Kochen klar, gab mit Essigsäure versetzt, mit Ferrocyanikalium keine Fällung, wurde aber durch Sublimatlösung und durch Gerbsäure gefällt. Phosphorwolframsäure gab eine im Ueberschusse des Fällungsmittels verschwindende Trübung. Natronlauge und verdünnte Kupfersulfatlösung gab einen geringen blauen Niederschlag. Nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, erschien die darüber entstehende Flüssigkeit deutlich blassrosa gefärbt.

4) Legumin in gleicher Weise behandelt, erschien nach 24stündiger Einwirkung bei 20° C. etwas gequollen und an den Kanten durchscheinend. Das Filtrat gab die Biuretreaction sehr entschieden.

5) Leim (Knochenleim) mit dem Secrete und ein paar Tropfen der mehrerwähnten verdünnten Salzsäure übergossen, hatte sich bei mittlerer Temperatur nach 24stündiger Einwirkung nahezu vollständig aufgelöst. Die filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt, gelatinirte nicht, sondern behielt die Consistenz eines dicken Syrups, hatte mithin die Gelatinirungsfähigkeit verloren.

6) Wurde dünner Stärkekleister mit dem Secrete vermischt und die Mischung 24 Stunden lang bei einer Temperatur von +20—30° C. sich selbst überlassen, so fand keinerlei Einwirkung statt. Das Filtrat war optisch inaktiv, reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit nicht, selbst nicht beim Kochen, und enthielt mithin keinen Zucker.

II. Versuche mit ans nicht gereizten Drüsen stammenden Secreten.

Die Wirkung dieses, wie bereits bemerkt, neutral reagirenden Secretes wurde zunächst an gequollenem Fibrin studirt. Auch hier wurde das gallertartig gequollene Fibrin so lange ausgewaschen, bis die säure Reaction nahezu völlig verschwunden war.

Flocken von diesem Fibrin in das Secret gebracht, erlitten innerhalb mehrerer Stunden bei +20 bis 30° C. keine bemerkliche Veränderung. Nach 24stündiger Einwirkung schien sich das Fibrin etwas contrahirt zu haben, aber von Lösung war keine Rede. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung einen blauen Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit zeigte einen kaum bemerkbaren Stich ins Rosarote. Anders verhielt sich die Sache wenn dem Gemisch von Fibrinflocken und neutralem Secrete 2–3 Tropfen der mehrerwähnten höchst verdünnten Salzsäure zugesetzt waren. Dann löste sich das Fibrin bis auf einen ganz geringen häutigen Rest innerhalb 1½ Stunden, und verhielt sich die Lösung in allen Stücken so, wie die durch ursprünglich schon saures Secret vermittelte. Versuche über die Natur der Säure des gereizten Secretes anzustellen, verbot die beschränkte Menge des Materials. Salzsäure dürfte aber jedenfalls auszuschliessen sein. Da nun der Eine von uns in dem Secrete von *Drosera rotundifolia* Ameisensäure neben höheren Fettsäuren (wahrscheinlich Propionsäure oder Buttersäure) nachgewiesen hatte¹⁾, studirten wir zunächst das Verhalten des mit Ameisensäure schwach angesäuerten neutralen Secretes. Der Erfolg war ein geradezu überraschender. Bringt man aufgequollenes, von der anhängenden Salzsäure sorgfältig befreites Fibrin in das Secret und fügt 3 bis 4 Tropfen verdünnter Ameisensäure hinzu, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan Lösung. Nach kurzer Zeit sind von den Fibrinflocken kaum bemerkbare häutige Reste übrig. Bei der höchst vorsichtigen Neutralisation des Filtrates mit verdünnter Natronlauge entstand ein sehr geringes Neutralisationspräcipitat. Wurde dieses durch Filtration entfernt, so gab die Lösung keine der für Eiweisskörper characteristischen Reactionen mehr, die Biuretreaction aber in grosser Intensität. Controlversuche mit Ameisensäure und Fibrin allein ergaben starkes Aufquellen des Fibrins zu einer geléeartigen Masse mit partieller Lösung desselben. Die filtrirte Lösung lieferte ein sehr starkes Neutralisationspräcipitat, und Natronlauge und verdünnte Kupfersulfatlösung riefen keine rosarote, sondern rein blaue Färbung in der Lösung hervor.

1) M. Reess und H. Will, Bot. Zeit. 1875, No. 44, p. 713. (Einige Bemerkungen über fleischessende Pflanzen.)

Versuche, bei welchen die ueutralen Secrete mit Essigsäure und mit Propionsäure angesäuert wurden, ergaben ähnliche Resultate, wie die Versuche mit dem an und für sich sauren Secrete, d. h. die Wirkung dieser Säuren ist eine schwächere, wie jene der Ameisensäure. Unter gleichen Bedingungen ist die Wirkung der Propionsäure wieder schwächer, wie jene der Essigsäure. Bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. ist das Fibrin erst nach 2 bis 3 Stunden völlig gelöst. Auch waren in der filtrirten Lösung vorwiegend noch Eiweisskörper enthalten und gab die Lösung die Biuretreaction nur sehr schwach. Viel günstigere Erfolge wurden unter Anwendung von Aepfelsäure und der Citronensäure erzielt. Beim Ansäuern des Secretes mit der erstgenannten Säure wurde das Fibrin bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 10 Minuten nahezu völlig gelöst. Wurde das Filtrat sofort nach der Lösung auf Peptone geprüft, so war die Biuretreaction zwar schon erkennbar, aber schwach. Wurde dagegen die Prüfung auf Eiweisskörper und Peptone erst nach etwa 2 Stunden vorgenommen, so war das Neutralisationspräcipitat nur sehr gering und die Biuretreaction entschieden deutlicher.

Noch wirksamer wie die Aepfelsäure erwies sich die Citronensäure. Nach zweistündiger Einwirkung des Verdauungsgemisches auf gequollenes Fibrin, welches übrigens bereits in weit kürzerer Zeit in Lösung gegangen war, gab die filtrirte Lösung ein nur sehr geringes Neutralisationspräcipitat mehr, aber eine intensive Biuretreaction, wie bei der Anwendung von Ameisensäure. Controlversuche mit Aepfelsäure und Fibrin und Citronensäure mit Fibrin allein gaben völlig negative Resultate. Aus der von uns wiederholt beobachteten Erscheinung, dass die erhaltenen Lösungen, sofort nach der Lösung geprüft, noch viel Eiweisskörper als solche enthalten, während bei längerer Einwirkung des Secretes die Reactionen der Eiweisskörper allmählig verschwinden und jenen der Peptone Platz machen, scheint herzugehen, dass die Peptonbildung ein zweites, und nicht das erste Stadium der Einwirkung des Fermentes bezeichnet, doch wären zur endgültigen Erledigung dieser Frage eingehende Untersuchungen nöthig.

Mit den vorstehenden Beobachtungen mussten wegen der beschränkten Menge des Materials für jetzt unsere Untersuchungen ihren Abschluss finden. Von besonderem Interesse wäre die Er-

mittelung der Natur der freien Säure des sauren Secretes und die Isolirung des darin enthaltenen peptonbildenden Fermentes. Vielleicht dass es gelingt, uns die zu derartigen Versuchen nöthigen Mengen von Secret zu verschaffen. Unsere Beobachtungen bestätigen aber nicht nur die Hooker'schen Angaben über die verdauende Kraft des Nepenthessecretes in allen Punkten, sondern sie lehren gleichzeitig, dass es sich hier so wie bei anderen von uns im Pflanzenreiche nachgewiesenen Fermenten um wahre Peptonwirkungen handelt, und zwar um so energische und gleichzeitig denjenigen des thierischen Pepsins so analoge, dass wir den sauren Saft der Nepenthesschläuche geradezu als eine pflanzliche Pepsinlösung zu bezeichnen keinen Anstand nehmen. So wie Pepsin allein ohne Gegenwart freier Säure keine verdanende Wirkungen ausübt, so auch das neutrale Secret von Nepenthes. So wie Pepsinlösungen keine diastatischen Wirkungen ausüben, so auch das saure Nepenthessecret, und so wie endlich Magensaft und saure Pepsinlösungen auf Leim nicht einfach lösend wirken, sonderu denselben in Leim-pepton, d. h. eine Substanz verwandeln, welche die Gelatinirungsfähigkeit des Leims nicht besitzt (de Bary, Metzler, Fede, Sch w e d e r), so wirkt auch das Nepenthessecret, wenn sauer, auf Leim nicht einfach lösend, sondern gleichzeitig umsetzend.

Ueber das Ostruthin

von

E. v. Gorup - Besanez.

Vor zwei Jahren beschrieb ich einen von mir aufgefundenen neuen krystallisirbaren Bestandtheil der Imperatoriawurzel: das Ostruthin¹⁾. Die aus beträchtlichen Mengen Imperatoriawurzel erhaltenen Quantitäten reichten zur Feststellung seiner Zusammensetzung und seiner wichtigeren Eigenschaften hin, nicht aber zu einem eingehenden Studium desselben, welches ich mir bis zu einer Zeit vorbehalten musste, wo ich über reichlicheres Material verfügen konnte.

Seit jener Zeit habe ich allmählich über 200 Kilo Imperatoriawurzel verarbeitet und ist es mir gelungen, die Ausbeute an

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. VII S. 561.

Ostruthin nicht unerheblich zu steigern, indem ich die frühere Darstellungsmethode in einigen Puncten modifizirte. Die Imperatoriawurzel bezog ich aus derselben Quelle wie die frühere, nämlich durch Herrn Apotheker Fuchs in Kempten.

Darstellung des Ostruthins. Junge, ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird fein geschnitten und in geräumigen Ballons mit Weingeist von 85—90 Proc. bei + 50 bis 60° digerirt. Es ist dahin zu sehen, dass der Weingeist nicht ins Kochen kommt. Diese Behandlung wird ein- bis zweimal, jedenfalls aber so oft wiederholt, bis sich der Weingeist nicht mehr bemerklich färbt, hierauf der weingeistige Auszug colirt, der Rückstand gelinde ausgepresst und die vereinigten Lösungen aus dem Wasserbade so lange destillirt, bis etwa $\frac{2}{3}$ übergegangen sind. Der dann noch dünnflüssige Rückstand wird hierauf im Wasserbade oder Sandbade weiter verdunstet, bis er nach dem Erkalten dickflüssig wird. Man erhält so ein braungefärbtes, stark fadenziehendes Extract, welches man nun mit einem Gemisch von 3 Thl. Aether und 1 Thl. Ligroin von niederem Siedpunkt behandelt, und zwar so oft, als dieses Lösungsmittel noch etwas aufnimmt, wobei man beobachtet, dass der Rückstand allmählich so pflasterartig zähe wird, dass er sich kaum mehr bearbeiten lässt. Die erhaltenen Auszüge versetzt man sodann mit Ligroin so lange, als sich durch diese Behandlung noch schmierige braune Absätze ausscheiden. Man decantirt die darüber stehende nun grünlich-gelb gefärbte etwas trübe Flüssigkeit und überlässt sie in grossen flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung. Meist scheidet sich nun abermals ein ölicher Absatz aus, dann aber bei weiterem Verdunsten erhält man eine reichliche Krystallisation von gelb gefärbtem und noch mit etwas harziger Masse durchsetztem Ostruthin. Wenn eine weitere Vermehrung der Krystalle nicht mehr wahrzunehmen ist, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit ab und streicht den Krystallbrei auf poröse Gypsplatten, die zur Reinigung ganz ausgezeichnete Dienste leisten, da sie jene schmierige, die Krystalle durchsetzende Masse sehr rasch und nahezu vollständig einsaugen. Ist dies geschehen, so löst man die Krystalle in Aether auf, versetzt die Lösung abermals mit Ligroin bis zur bleibenden Trübung und überlässt die Flüssigkeit wohlbedeckt einige Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich meist noch ein geringer brauner, ölig-schmieriger Absatz gebildet, von welchem man die Lösung decantirt. Durch

freiwilliges Verdunsten der letzteren erhält man nun das Ostruthin nur mehr wenig gefärbt. Die Mutterlaugen von den Ostruthinkrystallisationen scheiden bei weiter fortgesetzter freiwilliger Verdunstung in der Regel nur wenig Krystalle mehr ab.

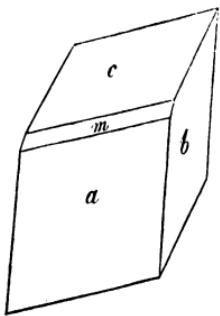
Das so gewonnene Ostruthin reinigt man durch wiederholtes Umkristallisiren aus Aether und erhält es so in derben glänzenden, aber auch nach wiederholtem Umkristallisiren stets etwas gelblich gefärbten Krystallen. Löst man das Ostruthin aber in Alcohol auf und versetzt die alcoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so erfüllt sich die Flüssigkeit sehr bald mit haarfeinen seideglänzenden Nadeln, die einen kaum merklichen Stich ins Gelbliche zeigen.

Die in meiner ersten Mittheilung (l. c.) beschriebene Reinigung des Ostruthins durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäuregas ist, wenn man nach dem von mir in Vorstehendem beschriebenen Verfahren arbeitet und für möglichst vollständige Entfernung der harzigen Verunreinigungen Sorge trägt, nicht nöthig, und konnte ich diesmal auch den bei meinen ersten Versuchen nach dem Ausfallen der kalischen Lösung mit Kohlensäure gelöst bleibenden, und durch Essigsäure fällbaren Körper nicht wieder auffinden. Während nach dem von mir früher befolgten Verfahren die Ausbeute an rohem Ostruthin sich nicht über 0,25 Proc. erhob, erhielt ich nach dem späteren 0,58 Proc. ziemlich reines Rohproduct, doch lässt die vollständige Reinigung desselben die Menge beträchtlich zusammenschwinden.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Ostruthins. Wie bereits erwähnt, erhält man das Ostruthin beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösungen in grösseren derben Krystallen, welche ich in meiner ersten Mittheilung auf ihren Habitus hin als wahrscheinlich rhombische bezeichnete. Nach den Messungen jedoch, die mein College Fr. Pfaff an den Krystallen vorzunehmen so freundlich war, gehören dieselben dem triklinen Systeme an, wie sich aus seiner nachstehenden Mittheilung ergibt.

„Die mir übergebenen Krystalle gehören dem triklinen Systeme an. Auf den ersten Blick erscheinen sie als spitze Rhomboeder, und in den allermeisten Fällen sind nur die drei Flächenpaare a, b und c ausgebildet, was diesen Schein noch vermehrt. „Unter einer sehr grossen Zahl untersuchter Krystalle zeigte sich

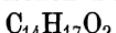
„jedoch zuweilen eine Fläche m, nur zweimal an jedem Krystalle auftretend. In einem einzigen Falle war noch eine kleine Abstumpfung der Ecke c, b, a zu bemerken. Zu einer scharfen Messung der Winkel eigneten sich die Krystalle nicht: einmal ihrer geringen Grösse wegen, dann aber auch, weil sie nicht ganz ebenflächig ausgebildet waren. Doch ergab die Messung dreierlei Kantenwinkel von beiläufig 105°, 107°, 108°. Auch das optische Verhalten der Krystalle steht damit in Uebereinstimmung, indem dieselben sich entschieden optisch zweiachsig erwiesen.“



Zu den von mir in meiner ersten Mittheilung (l. c.) gemachten Angaben über die Eigenschaften des Ostruthins habe ich weder Wesentliches hinzuzufügen, noch etwas daran zu berichtigen. Der Schmelzpunkt wurde bei wiederholten Versuchen constant bei 115° C., der Erstarrungspunkt bei 91° C. gefunden. Zuerst erstarrt es zu einer gelblich durchscheinenden, wachsartigen Masse, welche sich aber bald in eine strahlig-krystallinische verwandelt: Es ist geruchlos, nahezu geschmacklos und lässt sich leicht zu einem weissen stark electricischen Pulver zerreiben. Rasch auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer, brennt mit leuchtender russender Flamme und hinterlässt eine glänzende, bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Vorsichtig in einem Retörtchen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, färbt es sich gelb, dann bräunlich und entwickelt unter feinblasigem Aufschäumen Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu einem dicklichen blossgelben Oele von Canadabalsam-ähnlichem Geruche verdichten, während in dem Retörtchen eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt. Ostruthin ist unlöslich in kaltem, nur spurenweise löslich in kochendem Wasser, in welchem es zusammensintert ohne zu schmelzen, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich dagegen in Alcohol und Aether. Kalter Alcohol nimmt weniger davon auf wie heißer, während es in Aether auch bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr leicht und reichlich löst. Die alcoholische Lösung fluorescirt schwach himmelblau, vermischt man sie aber mit etwas Wasser, so zeigt sich prachtvoll blaue Fluorescenz, nur mit jener der Aesculinlösungen vergleichbar. Vermischt man die alcoholischen Lösungen

mit Wasser bis zur bleibend milchigen Trübung, so fällt das Ostruthin allmählich in haarfeinen Nadeln oder Blättchen heraus. Die Lösungen des Ostruthins sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben und optisch inaktiv.

Das Ostruthin ist stickstofffrei. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferte es Zahlen, welche, wie bereits in meiner ersten Mittheilung ausgeführt wurde, als einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung zur empirischen Formel



führen. Substanz von verschiedenen Darstellungen und aus verschiedenem Material gab bei der Elementaranalyse theils mit Bleichromat, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt, folgende Zahlen:

- I. 0,2798 Gr. gaben 0,7953 Kohlensäure und 0,2001 Wasser;
- II. 0,1515 Gr. gaben 0,4255 Kohlensäure und 0,107 Wasser;
- III. 0,2295 Gr. gaben 0,645 Kohlensäure und 0,160 Wasser;
- IV. 0,1968 Gr. gaben 0,556 Kohlensäure und 0,1454 Wasser;
- V. 0,302 Gr. gaben 0,856 Kohlensäure und 0,2168 Wasser;
- VI. 0,173 Gr. gaben 0,4884 Kohlensäure und 0,126 Wasser;
- VII. 0,2354 Gr. gaben 0,666 Kohlensäure und 0,1679 Wasser;
- VIII. 0,362 Gr. gaben 1,026 Kohlensäure und 0,2546 Wasser.

Diese Werthe geben nachstehende, den berechneten zur Seite gestellte procentische Zahlen.

| | At. | berechnet |
|------------------|--------|-----------------------------|
| Kohlenstoff . . | 14 . . | <u>168 . .</u> <u>77,42</u> |
| Wasserstoff . . | 17 . . | 17 . . 7,83 |
| Sauerstoff . . . | 2 . . | <u>32 . .</u> <u>14,75</u> |
| | | 217 100,00 |

gefunden

| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 77,52 . | 76,60 . | 76,65 . | 77,05 . | 77,30 . | 76,99 . | 77,18 . | 77,29 |
| 7,95 . | 7,85 . | 7,75 . | 8,28 . | 7,97 . | 8,09 . | 7,92 . | 7,81. |

Verbindungen des Ostruthins. Das Ostruthin löst sich in Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, zu einer gelben stark blau fluorescirenden Flüssigkeit und ganz ebenso verhält es sich gegen Natroulauge. Aus diesen Lösungen wird es durch Einleiten von Kohlensäure unverändert gefällt und kann man dieses Verfahren, wie bereits erwähnt, zur völligen Reinigung des Ostruthins benützen. Die Verbindungen des Ostruthins

mit Kalium und Natrium zu isoliren, gelingt ihrer ungemeinen Unbeständigkeit halber nicht. Löst man Ostruthin in Alcohol auf, dem etwas Kalilauge zugefügt ist und setzt Aether hinzu, so tritt starke Trübung ein, bald aber färbt sich das Ganze grünbraun, es setzt sich allmählich ein ebenso gefärbter harziger Bodensatz ab, und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint bei auffallendem Lichte intensiv dunkelblau. In wässrigem Ammoniak löst sich das Ostruthin etwas schwieriger zu einer ebenfalls gelben fluorescirenden Flüssigkeit, die sich rasch bräunlich färbt. Ueberlässt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich in dem Maasse, als Ammoniak abdunstet, stark glänzende, platte Nadeln aus, welche aus unverändertem Ostruthin bestehen. Die alcoholische Lösung des Ostruthins wird durch weingeistige Auflösungen von Bleizucker, Sublimat, Silbernitrat und Eisenchlorid nicht gefällt, und auf Zusatz von Aether zu diesen Lösungen fällt nichts heraus. Durch wässrige Lösungen der Metallsalze entstehen Niederschläge, welche aus unverändertem Ostruthin bestehen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Ostruthins zu Chlor- und Bromwasserstoffssäure.

Salzsaurer Ostruthin. Leitet man in eine mässig concentrirte alcoholische Auflösung von Ostruthin trockenes salzsaurer Gas ein, so wird letzteres vollkommen absorbirt. Die Lösung färbt sich allmählich bräunlich, erwärmt sich und verliert sehr bald ihre Fluorescenz. Unterbricht man das Einleiten des Gases nach eingetreterner Sättigung und lässt die Flüssigkeit mehrere Stunden lang an einem kühlen Orte stehen, so erstarrt sie, falls sie genügend concentrirt war, zu einem schneeweissen, aus warzigen Krystallaggregaten bestehenden Krystallbrei. Hat sich wegen ungenügender Concentration der Lösung nach längerem Stehen nichts abgeschieden, so erfolgt die Ausscheidung der Krystalle alsbald, wenn die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt wird. Zur Reinigung wird die Krystallmasse auf ein Filter geworfen und auf selbem so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt, hierauf zwischen Papier gepresst, in Aether gelöst, und die filtrirte ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich die Verbindung in blumenkohlartigen warzigen Krystalldrusen abscheidet. Man reinigt durch wiederholtes Umkry-

stallisiren aus Aether, und trocknet im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure.

Die qualitative Analyse ergab den Körper als einen chlorhaltigen, und die quantitative lieferte Zahlen, welche zur Formel des salzauren Ostruthins



führen, wie sich aus den nachstehenden, bei den Analysen erhaltenen Werthen ergibt:

- I. 0,1935 Gr. gaben 0,475 Kohlensäure und 0,134 Wasser;
- II. 0,171 Gr. gaben 0,4155 Kohlensäure und 0,115 Wasser;
- III. 0,2982 Gr. gaben 0,165 Chlorsilber = 0,0408 Chlor.
- IV. 0,3758 Gr. gaben 0,2166 Chlorsilber = 0,0535 Chlor.

| At. | berechnet | gefunden | |
|-----------------|-----------|------------|---------------|
| | | I. | II. |
| Kohlenstoff . . | 14 .. 168 | . 66,27 .. | 66,94 . 66,27 |
| Wasserstoff . . | 18 .. 18 | . 7,10 .. | 7,69 . 7,47 |
| Chlor | 1 .. 35,5 | . 14,00 .. | 13,68 . 14,23 |
| Sauerstoff . . | 2 .. 32 | . 12,63 .. | — . — |
| | | 253,5 | 100,00. |

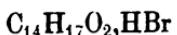
Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{HCl}$ verlangt ferner:

| Mol. | berechn. | gefunden | Mittel |
|----------------------|-------------------|-------------------|--------|
| 1 Mol. Ostruthin . . | 217 ... 85,61 .. | 85,93 .. 85,13 .. | 85,53 |
| 1 Mol. Salzsäure . . | 36,5 ... 14,39 .. | 14,07 .. 14,87 .. | 14,47 |
| | 253,5. | | |

Das salzaure Ostruthin krystallisiert in feinen schlecht ausgebildeten, meist radial gestellten Nadeln und erscheint, wenn völlig trocken, als ein kreidiges, völlig geschmack- und geruchloses Krystallaggregat, welches sich leicht zu einem schneeweissen electrischen Pulver zerreiben lässt. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer und verbrennt mit leuchtender grün-gesäumter Flamme ohne Rückstand. Es scheint nicht unzersetzt zu schmelzen. Zwischen 80 bis 90° C. bereits sintert es zusammen, färbt sich etwas und entwickelt Salzsäure. Wenige Grade über 100° schmilzt es zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt, und diesen Zustand Monate lang beibehält. Wenn geschmolzen, hat es seine Krystallisationsfähigkeit verloren und ist partiell zersetzt. In kaltem Wasser ist es völlig unlöslich, durch kochendes wird es unter Freiwerden von Salzsäure partiell zersetzt; leicht löslich ist es in Alcohol, nament-

lich in warmem, in Aether, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Petroleumäther. Aus den Lösungen in Benzol und Chloroform scheidet es sich beim Verdunsten amorph ab, und auch aus alcoholischen Lösungen, wenn dieselben zum Kochen erhitzt werden, kann es nicht mehr krystallisiert erhalten werden. Es scheidet sich dann als eine harzige Masse aus, welche terpentinähnlich, gelb, zähe und klebend ist. Die Lösungen des salzsäuren Ostruthins reagiren vollkommen neutral; aus seiner weingeistigen Lösung fällt eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber Chlorsilber. Durch Alkalien wird die Verbindung unter Bildung von Chlormetall sofort zersetzt, ebenso wirkt Natriumamalgam.

Bromwasserstoffsäures Ostruthin. Leitet man in eine concentrirte alcoholische Lösung von Ostruthin Bromwasserstoffgas ein¹⁾), so sind die Erscheinungen genau dieselben wie bei der analogen Darstellung des salzsäuren Ostruthins. Das Gas wird begierig absorbirt, die Lösung verliert ihre Fluorescenz, färbt sich bräunlich, erwärmt sich, zeigt aber weiter keine Veränderung. Unterbricht man das Einleiten des Gases, wenn dasselbe nicht mehr absorbirt wird, so erstarrt die Lösung nach dem Erkalten zu einem blendend-weissen, aus kugeligen Krystallaggregaten bestehenden Krystallbrei. Die so erhaltene bromwasserstoffsäure Verbindung ist aber viel zersetzbärer wie die salzsäure. Wirft man den Krystallbrei auf ein Bunzen'sches Saugfilter, so färbt er sich alsbald unter Freiwerden von Brom bräunlich, noch mehr findet dies beim Pressen der Krystallmasse statt. Löst man dieselbe hierauf in Aether, so wird fortwährend Brom frei, die Lösung färbt sich braunroth und nach freiwilligem Verdunsten des Aethers scheidet sich eine nun amorph gewordene harzige Masse aus. Unter diesen Umständen musste auf eine Analyse der Verbindung verzichtet werden. Doch kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass sie, dem chlorwasserstoffsäuren Ostruthin entsprechend, nach der Formel



1) Die zur Gewinnung eines länger andauernden Stromes von Bromwasserstoffgas von Kaysser empfohlene Methode (A. F. Kaysser: vergleichende Untersuchung der Säuren $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ aus dem Trimethylenglycol etc. Inauguraldissertation. Münch. 1875) habe ich dabei mit Vortheil angewendet. Dieselbe ist sehr zu empfehlen, vorausgesetzt, dass man die Mischung nur sehr mässig erwärmt.

zusammengesetzt ist. Ein

Jodwasserstoffsaures Ostruthin zu erhalten, gelang in keiner Weise. Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas, entwickelt nach dem von Bannow beschriebenen Verfahren, fand zwar Absorption des Gases, sofort aber auch Jodausscheidung statt, durch welche sich die alcoholische Lösung sofort braun färbte. Aus der gesättigten Lösung schieden sich braune, harzige, jodhaltige Massen ab.

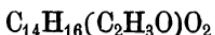
Zersetzungssderivate des Ostruthins. Das Ostruthin zeigt geringe Neigung, die an es in der Form chemischer Reagentien gerichteten Fragen so präcis zu beantworten, dass ein tieferer Einblick in seinen Bau gewonnen würde. Seine Zersetzungsbareit ist eine sehr grosse, seine Zersetzungssproducte aber sind zum guten Theile amorphe, näherer chemischer Erforschung unzugängliche Harze, und die bei anderen Molekülen zu glatten Spaltungen mit Erfolg in Anwendung gezogenen Methoden lassen hier meist im Stiche.

Acetylostruthin. Erhitzt man gleiche Moleküle von Ostruthin und Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade, so löst sich das Ostruthin sehr bald zu einer bräunlichen dicklichen Flüssigkeit. Nach 12 stündiger Einwirkung erkalten gelassen, zeigt sich der Inhalt der Röhre mit perlmutterglänzenden Krystallblättchen erfüllt. Nach dem Oeffnen der Röhre macht sich nicht der geringste Druck bemerklich, wohl aber deutlicher Geruch nach Essigsäure. Zur Trennung der Krystalle von der sie durchsetzenden braunen Flüssigkeit bringt man den Krystallbrei auf ein Bunzen'sches Saugfilter, lässt vollständig absaugen und presst die Krystalle hierauf in einer Holzpresse zwischen Papier. In heissem Alcohol gelöst, krystallisiert der Körper nach dem Erkalten in seideglänzenden Blättchen aus.

Dieselbe Verbindung erhält man, wie die Analysen ergaben, und viel bequemer, wenn man Ostruthin mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid in einem Kolben am Rückflusskühler kocht. Das Ostruthin löst sich bald auf, die Lösung färbt sich bräunlich, erleidet aber nach 3 stündigem Kochen keine weitere Veränderung. Nach dem Erkalten erfolgt keinerlei Abscheidung; giesst man aber die erkaltete Lösung in Wasser, so scheidet sich sofort ein schweres gelbliches Oel aus, welches sich alsbald in weisse Krystallblättchen verwandelt. Zur Reinigung werden die Krystalle auf ein Filter geworfen und auf demselben so lange mit

Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Man presst sie sodann aus und krystallisirt sie aus warmem Alcohol um. Die Analyse der nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle ergab, dass sie

Monacetylostruthin:



sind, und dass demgemäss, (die obige Formel des Ostruthins als Molecularformel zu Grunde gelegt), das Ostruthin nur eine Hydroxylgruppe enthält, da es auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Acetsäureanhydrid nicht gelingt, mehr wie ein Acetyl in das Molecül des Ostruthins einzuführen. Die Analysen des Monacetyl-ostruthins lieferten nachstehende Zahlen:

I. 0,165 Gr. Substanz gaben 0,446 Kohlensäure und 0,110 Wasser;

II. 0,2653 Gr. gaben 0,7205 Kohlensäure und 0,1742 Wasser;

III. 0,153 Gr. gaben 0,4175 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

Hieraus berechnen sich nachstehende Werthe:

| $\text{C}_{14}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_2$ | At. | berechnet | gefunden | | |
|--|---------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| | | | | I. | II. |
| Kohlenstoff . . | 16 . . | 192 . . | 74,13 . . | 73,76 . . | 74,06 . . |
| Wasserstoff . . | 19 . . | 19 . . | 7,33 . . | 7,40 . . | 7,30 . . |
| Sauerstoff . . . | 3 . . . | 48 . . . | 18,54 . . . | | |
| | | 259 | 100,00. | | |

Das Acethylostruthin krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen, die aber so wenig regelmässig ausgebildet sind, dass das Krystalsystem, welchem sie angehören, nicht mit Sicherheit bestimmbar ist. Es schmilzt bei + 78° C. und erstarrt zwischen + 40 und 50°. Genau lässt sich der Erstarrungspunct nicht bestimmen, da es nur allmählich aus dem flüssigen in den starren Aggregatzustand zurückkehrt. An der Luft erhitzt, bräunt es sich, bläht sich auf, fängt Feuer und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. Es löst sich weder in kaltem, noch in kochendem Wasser; in letzterem schmilzt es und nach längerem Stehen nimmt das Wasser saure Reaction an. In Alcohol ist es löslich, reichlicher in kochendem, wie in kaltem, in Aether, Benzol und Chloroform aber löst es sich, wie es scheint, in allen Ver-

hältnissen und fast momentan. Durch Alkalien wird es beim Kochen unter Regeneration der Essigsäure zersetzt. Acetylchlorid eignet sich zur Darstellung des Acetylostruthins nicht, da die in Folge der Einwirkung frei werdende Salzsäure zersetzend auf das Acetylostruthin wirkt, und braune schmierige Producte gebildet werden, aus denen sich eine wohlcharacterisirte Verbindung in keiner Weise isoliren lässt. Wohl aus demselben Grunde gelang es nicht, durch Behandlung von Ostruthin mit Benzoylchlorid ein Benzoylostruthin zu erhalten. Erwärm't man im Wasserbade und am Rückflusskühler Ostruthin mit überschüssigem Benzoylchlorid, so löst sich das Ostruthin sehr bald zu einer braun gefärbten Flüssigkeit auf. Als bald entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffgas, es stellt sich feinblasiges Aufschäumen ein, und die Farbe der Flüssigkeit geht durch Braungrün in ein schönes Saftgrün, endlich aber in gesättigtes Indigoblau über. Unterbricht man zu diesem Zeitpuncte das Erwärm'en, so hat man nach dem Erkalten eine dickflüssige Masse, die diese Consistenz beibehält, deren Farbe aber nur bei durchfallendem Lichte blau, bei auffallendem dagegen kupferroth mit deutlichem Kupferschimmer erscheint. zieht man aus dieser Masse die gebildete Benzoësäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser aus, so hinterbleibt eine pflasterartige Masse, welche sich in Alcohol mit blauer Farbe löst, nach dem allmählichen Verdunsten des Alcohols aber sich abermals amorph abscheidet. Sie ist löslich außerdem in Aether, in heissem Phenol und Anilin, aber auch aus diesen Lösungen, die dieselbe Färbung zeigen, wie die alcoholischen, gelang es nicht, Krystalle zu erhalten.

Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Ostruthin. Die Methode, welche ich bei dieser Reaction in Anwendung zog, war die von Hlasiwetz¹⁾ bei zahlreichen Harzen und später auch bei anderen Körpern angewendete. So wie Hlasiwetz selbst in seinen späteren Mittheilungen angab, fand auch ich, dass es zweckmässig ist, auf 1 Thl. des zu behandelnden Körpers das 5- bis 6fache Gewicht an Aetzkali anzuwenden. Es wurden daher 5—6 Th. reines Aetzkali in einer geräumigen Silberschale mit einigen Tropfen Wasser bis zur Lösung erhitzt und allmählich 1 Thl. fein gepulvertes Ostruthin parthienweise eingetragen. Die Masse färbte sich zuerst blassgelb, dann

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIV. 605.

feuerroth; es stellte sich feinblasiges Schäumen ein und es entwichen aromatisch riechende Dämpfe von entfernt an Cymol erinnerndem Geruche. Als das Aetzkali völlig geschmolzen war, färbte sich die Masse dunkelbraun, wurde krümlich und floss nicht mehr zusammen. In dieser Periode musste, sollte nicht Verkohlung eintreten, das Erhitzen unterbrochen werden. Das von Hlasiwetz angegebene Kennzeichen, das Schmelzen so lange fortzusetzen, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, keinen Niederschlag mehr gibt, ist beim Ostruthin nicht zu benützen, da hier die Schmelze bis zur beginnenden Verkohlung immer noch Niederschläge gibt. Nach beendigter Reaction wurde die Silberschale sofort durch kaltes Wasser abgekühlt, und die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich sofort ein intensiver Geruch nach flüchtigen Fettsäuren entwickelte, in welchem der nach Essigsäure und Buttersäure besonders deutlich hervortrat. Nach dem Erkalten schied sich eine reichliche Menge Kaliumsulfat aus. Zur Entfernung desselben, so wie ziemlich reichlicher dunkelbrauner harziger Zersetzungspredicte wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat so lange mit neuen Partheien Aether ausgeschüttelt, als sich letzterer noch färbte. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Aethers einen braunen, nach Buttersäure und Essigsäure riechenden Syrup, der, um die Fettsäuren möglichst zu entfernen, auf dem Wasserbade längere Zeit mit erneutem Wasser erwärmt wurde. Sodann wurde die durch abermaligen Zusatz von Wasser verdünnte Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt, wodurch ein wenig erheblicher bräunlicher flockiger Niederschlag entstand. Das Filtrat davon wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit, wobei mit dem Schwefelblei ein grosser Theil der färbenden Verunreinigungen entfernt wurde, das Schwefelblei abfiltrirt und die nun nur mehr schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Nach wenigen Stunden erstarrte der Rückstand zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse. Von der Mutterlauge durch Absaugen auf dem Bunsen'schen Saugfilter, und dann durch Pressen zwischen Papier befreit, über Schwefelsäure getrocknet, und zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen, lieferte dieselbe ein sehr schönes, aus farblosen, glänzenden, strahlig-gruppirten langen Säulen bestehendes Sublimat, welches alle Eigenschaften des Resorcins besass.

Die Krystalle schmolzen bei + 104,5°, wobei übrigens bereits theilweise Sublimation stattfand, schmeckten deutlich süß und lösten sich leicht in Wasser, Alcohol und Aether. Die wässrige Lösung wurde durch Bleizucker nicht gefällt, färbte sich mit Eisenchlorid schwärzlich violett, mit Chlorkalklösung ebenfalls violett; Silberlösung wurde dadurch beim Erwärmen reducirt. Noch sicherer ergab sich die Identität der Krystalle mit Resorcin durch die Weselsky'sche Reaction: ein paar Krystallchen auf einem Uhrglase in Aether gelöst, mit einigen Tropfen salpetrige Säure haltender Salpetersäure versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferten sehr bald die characteristischen rothen Krystallchen des Diazoresorcins, welche sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe lösten.

Unter diesen Umständen glaubte ich von einer Elementaranalyse absehen zu dürfen und darf der erhaltene Körper wohl unbedenklich als Resorcin angesprochen werden.

Die Ausbeute an Resorcin ist aber eine sehr ungünstige; das Ostruthin wird beim Schmelzen mit Aetzkali zum grossen Theile in kohlige, jeder weiteren chemischen Behandlung unzugängliche Harze verwandelt. Bei einem der verschiedenen Schmelzversuche, welche ich anstellte, um durch Modificationen des Verfahrens eine günstigere Ausbeute an Ostruthin zu erzielen, unterwarf ich die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Schmelze vor dem Ausschütteln mit Aether der Destillation. Ich erhielt ein Destillat, welches einen entschiedenen Geruch nach Essigsäure und Buttersäure zeigte und auf welchem einzelne ölige Tröpfchen schwammen. Aus demselben wurde ein Silbersalz dargestellt, welches 63,18 Proc. Silber lieferte. Essigsaurer Silber verlangt 64,67 Silber. Buttersaurer 55,98 Silber. Das Destillat enthielt demnach vorwiegend Essigsäure mit wenig Buttersäure.

Protocatechusäure, welche in dem geringen durch Bleizucker hervorgebrachten Niederschlage enthalten sein musste, konnte darin nicht nachgewiesen werden, dagegen erhielt ich bei einem Schmelzversuche neben Resorcin eine äusserst geringe Menge eines in langen platten Nadeln krystallisirenden Körpers, der in Wasser und Alcohol löslich, in Aether aber unlöslich war und beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrannte. Seine minimale Menge schloss jede nähere Untersuchung desselben aus.

Als Producte der Zersetzung des Ostruthins durch schmelzen-

des Aetzkali wurden demnach Resorcin, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Ostruthin.
Durch Behandlung des Ostruthins mit reiner concentrirter, mit rauchender Salpetersäure und mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure ein Nitro-ostruthin zu erhalten, gelang mir, obgleich die Versuchsbedingungen mehrfach variirt wurden, in keiner Weise. Von diesen Säuren wird das Ostruthin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig angegriffen. Allmählich verwandelt es sich in ein auf der Säure oder dem Säuregemisch schwimmendes, durchsichtiges halbflüssiges Harz, welches auf keine Weise kry-stallisirt erhalten werden konnte und überdiess, wie ein Versuch lehrte, keinen Stickstoff enthielt. Erwärm't man dagegen die Mischung noch so vorsichtig, oder trägt man gepulvertes Ostruthin in mässig erwärmt Salpetersäure ein, so findet sofort eine sehr heftige Reaction statt, es entwickeln sich reichliche rothbraune Dämpfe, das Harz verschwindet und man erhält eine gelbe Lösung, aus welcher Wasser eine höchst geringe Menge eines gelben Pulvers fällt. Das Filtrat, vorsichtig im Wasserbade abgedampft, liefert nichts weiter wie eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure. Andere Ergebnisse erhält man bei der Behandlung des Ostruthins mit verdünnter Salpetersäure. Dieser Versuch wurde zunächst in der Absicht angestellt, die Oxydationsproducte des Ostruthins, aus denen möglicher Weise Rückschlüsse auf seine Constitution gezogen werden konnten, kennen zu lernen, wobei namentlich auch die Erwägung ermuthigend wirkte, dass das Ostruthin durch sein Verhalten zu Chlor- und Bromwasserstoff-säure sich dem Terpin ähnlich zeigte, dieses aber bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, wie Hempel nachwies, Toluylsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure liefert. Der Verlauf der Operation bewies aber, dass sich die Aehnlichkeit des Terpins und Ostruthins nicht auf die Oxydationsproducte erstreckt.

Erwärm't man Ostruthin mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 Gr. Gew. und 3 Vol. Wasser) in einer geräumigen Retorte am Rückflusskühler, so wird auch hier das Ostruthin allmählich in ein braungelbes Harz verwandelt, wobei sich Dämpfe von Unteralpetersäure entwickeln. Fährt man aber mit dem Erwärm'en fort, so löst sich endlich sämmtliches Harz zu einer gelben Lösung auf. Das gelinde Sicden musste, um dies zu erreichen, bei einer Gewichtsmenge von 12 Gr. Ostruthin 12—18 St.

lang fortgesetzt werden. Während des Siedens entwichen wenig Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs mehr, aber wie der Geruch ergab, Blausäure. Lässt man, wenn alles Ostruthin gelöst ist, erkalten, verdünnt die Lösung in der Retorte stark mit Wasser und destillirt mit der Vorsicht, dass die Lösung in der Retorte durch Zufügen von Wasser immer auf dem ursprünglichen Volumen erhalten wird, so erhält man ein nur wenig Salpetersäure enthaltendes Destillat. Mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf ein kleines Volumen gebracht, schied es auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keinerlei feste Säure ab, und beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether nahm der letztere nichts auf. Toluylsäure oder andere destillirbare aromatische Säuren waren mithin nicht gebildet. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde im Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser concentrirt und hierauf sich selbst überlassen. Nach wenigen Stunden hatten sich ziemlich reichlich blassgelbe strahlig gruppierte säulenförmige Krystalle abgeschieden, deren Habitus ganz jener der Styphninsäure war. Von dieseu Krystallen getrennt, setzte die Mutterlauge bei nachmaligem vorsichtigem Zusatze von Wasser und Concentrien noch eine weitere, aber weit geringere Menge solcher Krystalle ab. Die Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation enthielt etwas Oxalsäure. Die vereinigten Krystalle, wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt, zeigten alle Eigenschaften der Styphninsäure. Sie schmolzen bei 173,5°, verpufften rasch auf Platinblech erhitzt, erwiesen sich bei vorsichtigem Erhitzen in einer Glasmöhre sublimirbar, lösten sich in Wasser schwer, leicht in Alcohol, namentlich in kochendem zu einer gesättigt gelben Lösung und lieferten sehr heftig verpuffende Salze. Zur völligen Sicherheit über die Identität der Säure mit Styphninsäure wurde das Silbersalz dargestellt. Dasselbe schied sich in den bekannten hellgelben, palmzweigähnlich gruppierten prächtigen platten Nadeln aus der Lösung aus.

0,1875 Gr. über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° getrocknet 0,007 Gr. Wasser = 3,74 Proc.

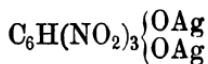
Die Formel des auch nach Böttger und Will, über Schwefelsäure getrocknet, noch 1 Mol. Wasser enthaltenden Salzes:



verlangt 3,97 Proc. Wasser.

0,1805 Gr. bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben ferner
0,1125 Chlorsilber = 0,08467 Silber = 46,91 Proc.

Die Formel:



verlangt 47,05 Silber.

Bei der Behandlung des Ostruthins mit verdünnter Salpetersäure wird demnach Trinitroresorcin (Styphninsäure) gebildet. Es ist bekannt, dass jene Harze, welche beim Schnielzen mit Kali Resorcin liefern, bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin geben. In den Handbüchern wird (auf die Autorität von Stenhouse) 175° als Schmelzpunkt der Styphninsäure angegeben. Ich fand ihn in zwei Versuchen 173,5°. Ich lasse gegenwärtig Styphninsäure aus Sappanholzextract in meinem Laboratorium darstellen, um den Schmelzpunkt derselben mit demselben Instrumente controliren zu können.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Ostruthin. Leitet man über in einer Kugelröhre befindliches gepulvertes Ostruthin getrocknetes Chlorgas, so macht sich bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Einwirkung bemerklich. Erwärmst man jedoch die Kugelröhre im Wasserbade, so findet alsbald Entwicklung von reinem Chlorwasserstoffgase statt und gleichzeitig beginnt das Ostruthin zu schmelzen, indem es sich allmählich vollständig in eine durchscheinende, gelblich-grüne, terpentinartig zähe Masse verwandelt, um dann bei fortgesetztem Einleiten des Chlorgases keine weitere Veränderung zu erfahren. Die Masse erstarrt auch nach dem Erkalten und längere Zeit sich selbst überlassen nicht, ist unlöslich in Wasser, löst sich mit Leichtigkeit in Alcohol und Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, scheidet sich aber beim Verdunsten dieser Lösungsmittel stets als amorphes dunkelgrünlich gelbes Harz aus. Aus der Entwicklung salzsauren Gases bei der Behandlung des Ostruthins mit Chlor folgt unwiderleglich, dass dabei in selbes Chlor eintritt, allein das erhaltene Product, wahrscheinlich ein Gemenge von gechlortem Ostruthin und Zersetzungssproducten desselben ist zur Feststellung seiner Zusammensetzung in keiner Weise geeignet.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich in zahlreiche organische Verbindungen und namentlich in solche, welche dem Ostruthin scheinbar mehr oder weniger nahe stehen, Brom einführen lässt

liess von der Einwirkung des Broms ein günstigeres Resultat erwarten wie von jener des Chlors. Dies war auch, wie aus Nachstehendem hervorgeht, wenigstens bis zu einem gewissen Grade der Fall, nur machte sich auch hier die Neigung des so schön krystallisirenden Ostruthins, unkrystallisirbare Derivate zu liefern, in störender Weise bemerklich. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich die nachstehende Modalität der Einwirkung des Broms auf Ostruthin als die beste. Durch eine weingeistige Lösung wurden mittelst einer Aspiratorvorrichtung so lange Bromdämpfe geleitet, als sich die beim Eintreten der Dämpfe rothbraun färbende Lösung noch entfärbte. Dabei entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffgas und es schied sich in der Lösung ein ölicher rasch zu Boden sinkender Körper aus. Derselbe liess sich durch Abgiessen von der oberen dünnflüssigen Lösung ziemlich vollständig trennen. In Alcohol wieder gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, schied er sich allmählich in warzigen hellgelb gefärbten Massen aus, die unter dem Mikroskope das Ansehen sogenannter Sphärokristalle zeigten. Zur Reinigung wurde er in Eisessig, worin er sich leicht löslich erwies, gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Auch hier schied er sich wieder in gelben Flocken aus, die unter dem Mikroskope deutliche Krystallform nicht erkennen lassen, sondern kleine stark lichtbrechende Körnchen darstellten. Zwei mit diesem Körper ausgeführte Brombestimmungen lieferten Zahlen, welche ihn als Tetrabromostruthin characterisiren.

1) 0,294 Gr. Substanz gaben 0,4153 Bromsilber = 0,1767 Brom.

2) 0,281 Gr. Substanz gaben 0,3979 Bromsilber = 0,1693 Brom.

Die Formel



verlangt:

gefunden:

I. II.

Brom . . . 60,04 . . . 60,02 . . 60,24

Die von dem ölig sich abscheidenden Tetrabromostruthin durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit verdunstet, hinterliess einen ebenfalls nicht krystallisirbaren Rückstand, der in Eisessig gelöst, und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, sich in nur schwach gelblich gefärbten Flocken ausschied, die getrocknet,

sich zu einem weissen, nur ganz schwach gelblich gefärbten, stark electrischem Pulver zerreiben liessen.

0,1168 Gr. desselben lieferten 0,1491 Bromsilber = 0,0640 Brom.

Diess entspricht 54,79 Proc. Brom, während Tribromostruthin: $C_{14}H_{14}Br_3O_2$, 52,85 Proc. Brom verlangt. Der Körper war demnach wahrscheinlich Tribromostruthin mit etwas Tetrabromostruthin gemengt.

Eine grosse Zahl weiterer Versuche, welche ich anstelle, um für die Formulirung des Ostruthins brauchbare Auhaltspuncke zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Weder durch die Behandlung mit oxydirenden Agentien, wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, noch mit spaltenden und reducirenden, wie verdünnte Schwefelsäure, alcoholischer Kalilaugo, Natriumamalgam, schwefliger Säure, Zinkstaub und Phosphorpentasulfid gelang es, verwerthbare Resultate zu erzielen. Das Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Ostruthin nur sehr träge ein. Erwärm't man aber auch noch so vorsichtig, so tritt plötzlich eine äusserst stürmische Reaction ein, in Folge deren sich mit den Wasserdämpfen ein flüchtiger Körper von aromatischem, an jenen des Cymols erinnernden Geruch, aber in so geringer Menge entwickelt, dass ich seiner nicht habhaft werden konnte. Das Ostruthin ist dann in ein sprödes braunes Harz verwandelt. Fährt man dann fort zu erwärmen, so verschwindet das Harz allmählich, es entwickelt sich fortwährend Kohlensäure, und ist alles Harz gelöst und man destillirt, so lässt sich weder im Destillate, noch im Rückstande eine dabei etwa gebildete organische Verbindung nachweisen. Das Ostruthin wird demnach allmählich vollständig verbrannt. Aehnlich ist die Wirkung der Uebermangansäure. Beim Erhitzen des Ostruthins mit Zinkstaub erhält man ein vorzugsweise Wasser enthaltendes Destillat von durchaus nicht aromatischem, sondern brenzlichem Geruch, und auch dieses nur in geringer Menge. Endlich schlug auch die Hoffnung, durch Phosphorpentasulfid einen aromatischen Kohlenwasserstoff abzuspalten, fehl.

Die erlangten Versuchsresultate sind unzureichend, um auf sie gestützt eine Constitutionsformel des Ostruthins zu entwickeln.

Aus der Thatsache, dass es Resorcin und Trinitroresorcin liefert, darf geschlossen werden, dass es Benzolreste enthält, während die Unmöglichkeit, in seinem Molecül (die Formel $C_{14}H_{17}O_2$ als Molecularformel zu Grunde gelegt) mehr wie 1 At. Wasserstoff durch Acetyl zu ersetzen, dafür spricht, dass es nur eine Hydroxylgruppe enthält, und das zweite Sauerstoffatom mithin in anderer Bindungsform darin enthalten ist. Neben dem Benzolreste muss man aber in dem Ostruthin jedenfalls noch andere, wahrscheinlich den Fettkörpern zugehörige Atomgruppen annehmen, über welche jedoch die vorstehende Untersuchung leider keine Aufschlüsse gegeben hat.

Bei der Darstellung des Ostruthins ebensowohl, wie bei der Ausführung der Analysen wurde ich von meinen früheren Assistenten: Dr. v. Rad und Dr. Heut, und von meinen gegenwärtigen: Dr. Fr. Becker und Herrn O. Lietzenmayer auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Erlangen, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

Darauf sprach

Herr Prof. W. Leube

Ueber die Verwendung der comprimirten Luft zur Filtration von Flüssigkeiten.

Gelegentlich der Einrichtung eines Apparates für die Anwendung comprimirter und verdünnter Luft bei Lungen- und Herzkrankheiten kam ich auf den Gedanken, die comprimirte Luft zur Filtration von Flüssigkeiten zu benützen.

Ich liess zu diesem Zweck zwei Trichter von Kupferblech anfertigen, deren weite Enden luftdicht auf einander geschraubt werden können. In den unteren Blechtrichter ist ein genau anschliessender Glastrichter durch Verkittung luftdicht eingefügt. Dieser untere Blechtrichter läuft mit seinem schmalen Ende durch einen Kautschukpropf, durch welchen ausserdem eine gebogene Glasröhre gesteckt wird. Der Kautschukpropf selbst schliesst luftdicht eine Glasflasche, in welche filtrirt werden soll; in den Glastrichter ist ein kleiner Platintrichter und ein gut anschliessendes genässtes Papierfilter in der bekannten Weise eingelegt. An die Röhre des (umgekehrt stehenden) oberen Blechrichters

endlich wird ein Kautschukschlauch angebracht und dieser mit dem Hahn in Verbindung gesetzt, welcher die comprimirte Luft aus dem betreffenden Luftcompressionsapparat ausströmen lässt.

Bei der Filtration von Flüssigkeiten zeigt sich nun, dass, indem die comprimirte Luft auf den Flüssigkeitsspiegel drückt, eine beträchtliche Beschleunigung des Filtrationsvorgangs erzielt werden kann. Die Beschleunigung ist ziemlich dieselbe, wenn man den oberen Trichter mit der freien Luft communiciren lässt, die gebogene Glasröhre dagegen mit einem luftverdünnten Raum in Verbindung bringt, dessen negativer Druck dem Atmosphärendruck der comprimierten Luft entspricht.

Filtrirten z. B. von einer schlechtfiltrirenden Flüssigkeit in 1 Minute 3 Tropfen durch, so filtriren bei einem negativen Druck von $\frac{1}{42}$ Atmosphäre 10 Tropfen, bei einem positiven von $\frac{1}{42}$ A. D. 9 Tropfen; in einer andern Reihe im ersten Fall 8, im letzteren 10 Tropfen. Mit der Steigerung des Drucks nach der einen oder anderen Richtung nimmt die Beschleunigung der Filtration selbstverständlich zu.

Combinirt man nun beide Methoden, die Compression und Aspiration, indem man zu gleicher Zeit die Röhre des oberen Trichters mit der comprimirten Luft, die Glasröhre mit der verdünnten Luft in Verbindung setzt, so erhält man eine Steigerung der durch jede einzelne der beiden Filtrationsmethoden erreichten Geschwindigkeit, z. B.:

Durchfiltrirende Tropfen in der Minute:

| bei gewöhn- lichem Luft- druck | bei Anwen- dung der Compression | bei Anwen- dung der Aspiration | bei gleichzei- tiger Anwen- dung der Compression u. Aspiration |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 12 | 46 | 46 | 56 |
| 12 | 40 | 42 | 56 |
| 10 | 25 | 27 | 36 |
| 9 | 32 | 20 | 39 |
| 9 | 32 | 29 | 46 |
| 6 | 16 | 15 | 24 |
| 3 | 12 | 13 | 17 |

Ich habe nach diesen Erfahrungen die Ueberzeugung, dass die Anwendung der comprimirten Luft zur Filtration sich in chemischen Laboratorien mit ähnlichem Nutzen wird verwerthen

lassen, wie die bis jetzt übliche Verwendung der Luftverdünnung. Ausserdem wird man vielleicht durch passende Combination beider Methoden eine Steigerung der bis jetzt üblichen Filtrationsgeschwindigkeit erreichen können.

Durch klinische Thätigkeit in Anspruch genommen, bin ich selbstverständlich nicht Willens noch in der Lage, die Methode durch weitere Experimente zu prüfen und zu verbessern. Ich begnügen mich, das Princip derselben hier angegeben zu haben und muss die Abschätzung ihres Werthes und ihre Vervollkommnung den Chemikern und Technikern überlassen.

Endlich machte

Herr Prof. Rosenthal

Mittheilungen aus dem physiologischen Institut zu
Erlangen:

1) Ueber ein neues Myographion. Bei meinen Untersuchungen über Reflexe erwiesen sich die bisherigen Myographien als unzureichend. Handelt es sich darum, kleine Zeitdifferenzen zu ermitteln, welche erst längere Zeit nach dem Moment der Reizung (0,5 Sec. und darüber) auftreten, so sind alle bisher zu diesem Zwecke angegebenen Apparate unbrauchbar. Meine früheren Versuche habe ich deshalb mit einer Kymographiontrommel angestellt, welche mittelst eines eignen Uhrwerks in schnelle Drehung versetzt wurde. Aber diese Umdrehung war nicht gleichförmig genug, um feinere Messungen genau anzustellen. Ich habe deshalb jetzt von Herrn Edelmann in München ein Myographion ausführen lassen, welches ich »Kreiselmyographion« nenne und das grössere Zeiträume (bis zu 1 Secunde) zu beobachten und doch noch Unterschiede von 0,001 Sec. mit Genauigkeit zu messen gestattet.

Eine schwere Glasscheibe von 51 Cm. Durchmesser wird durch ein fallendes Gewicht mit beschleunigter Geschwindigkeit um eine horizontale Axe in Drehung versetzt. Wenn die gewünschte Geschwindigkeit erreicht ist, hört das Gewicht zu wirken auf und die Scheibe rotirt vermöge ihrer Trägheit fort. In diesem Augenblick wird durch einen leichten Druck auf die Axe die Scheibe parallel mit sich selbst um ein geringes verschoben, ohne dass sie in ihrer Drehung aufgehalten wird. Hierdurch kommt die Scheibe in Berührung mit den Schreibhebeln und

zugleich wird ein Reiz ausgelöst und der Moment, in welchem dies geschieht, auf der Scheibe markirt. Die Muskelcontraction wird nun aufgezeichnet und die Zeit vom Moment des Reizes bis zum Beginn der Zuckung kann durch gleichzeitig aufgezeichnete Stimmgabelschwingungen genau bestimmt werden. Durch einen eigenthümlichen Mechanismus wird die Scheibe genau nach Vollendung einer Umdrehung in ihre Anfangslage zurückgebracht und kann nun ausrotiren, ohne dass die aufgezeichnete Curve durch weitere Zeichnung verwirrt wird.

Da man der Scheibe mit Leichtigkeit eine Geschwindigkeit von 2 bis 3 Umdrehungen in der Secunde geben kann, so hat man eine lineare Geschwindigkeit von 1000 bis 1500 Cm. in der Secunde zur Verfügung. Gewöhnlich aber arbeite ich mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 1,5 Sec., was einer linearen Geschwindigkeit von 3000 Mm. in der Secunde entspricht. Dabei können Werthe von 0,001 Secunde noch mit Sicherheit gemessen werden, während es möglich ist, Zuckungen zu bestimmen, die 1 Secunde und noch später nach dem Moment des Reizes erst beginnen.

Da Herr du Bois-Reymond gezeigt hat, dass zu genauen Zeitbestimmungen mit der graphischen Methode neben einer genügenden Vergrösserung der Abscissenwerthe, welche die Zeiten darstellen, auch die Ordinatenwerthe, die den Hubhöhen des Muskels entsprechen, stark vergrössert werden müssen, so benutze ich Schreibhebel nach Art der Marey'schen, welche den Hub des Muskels 20 Mal vergrössert aufschreiben. Da es aber nur auf den Anfangstheil der Curve ankommt, so wird der Ausschlag durch Federkraft gehemmt, sobald er ungefähr die Höhe von 2 Cm. erreicht hat. Die Muskelcurve hat in Folge dessen eine sehr gestreckte, niedrige Gestalt, und es ist möglich, auf derselben Scheibe mehrere Curven nacheinander aufzuschreiben. Ihr Anfangstheil aber steigt sehr steil an und hebt sich deutlich von der Abscisse ab.

2) Ueber thermoélektrische Temperaturbestimmungen. Um Bestimmungen der Bodenwärme zu hygienischen Zwecken zu machen, hatte ich mir vorgenommen, eigenthümlich construirte Thermoélemente von Neusilber und Eisen oder Kupfer und Eisen in verschiedenen Bodentiefen anzubringen und die Temperaturen durch Messung der Stromstärken zu bestimmen. Um mich von der Empfindlichkeit der Vorrichtung zu überzeugen,

gen, unternahm ich zunächst in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Herrn Dr. Möller, eine grössere Reihe von Vorversuchen mit solchen Elementen. Anfangs erhielten wir ganz unregelmässige Ergebnisse; wir überzeugten uns aber, dass innerhalb der von uns untersuchten Grenzen (0° und 20° C.) die elektromotorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen der Löthstellen wirklich hinreichend proportional sind, wie es auch die bisherigen Schriftsteller über den Gegenstand angeben. Die beobachteten Unregelmässigkeiten röhren von Strömen her, die an den durch Klemmschrauben bewirkten Verbindungen der Drähte mit der Bussole entstehen, wenn diese geringe Temperaturdifferenzen haben, und es ist nothwendig, diese Verbindungen möglichst zu beschränken und Drähte und Klemmen aus demselben Material (Kupfer) zu nehmen.

Das Proportionalitätsgesetz als gültig vorausgesetzt, könnte man die Temperatur der einen Löthstelle (T) finden, wenn die der andern Löthstelle (t) bekannt wäre. Wir hätten dann

$$T - t = C \cdot sc \quad (1)$$

worin sc den mit Spiegel und Fernrohr abgelesenen Ausschlag in Scalentheilen bedeutet, C aber eine Constante, welche von der Empfindlichkeit der Bussole, den Widerständen im Thermokreise und der Natur der angewandten Metalle abhängt. Um diese Constante zu bestimmen, hätte man nur nöthig, für einen bestimmten Werth von $T - t$ die Ablenkung zu bestimmen.

Als wir nun solche Versuche anstellten, erhielten wir für C sehr gut unter einander stimmende Werthe während einer Zeit von einigen Stunden; die Werthe zeigten aber von einer Versuchsreihe zur andern, oder wenn eine Versuchsreihe über mehrere Stunden ausgedehnt wurde, häufig plötzliche Sprünge. Wir wissen für diese Schwankungen keinen andern Grund aufzufinden, als eine Änderung in der Empfindlichkeit der Bussole. Wir benutzten eine Wiedemann'sche Bussole, von Herrn Sauerwald gefertigt, welche nach der von Herrn du Bois-Reymond angegebenen Methode durch einen unter dem schwingenden Magneten angebrachten Magnetstab astasirt und so vollkommen aperiodisch gemacht war, dass für sehr grosse Ablenkungen der Magnet nur um wenige Zehntel eines Scalentheils über seine Ruhelage hinausging, um sich dann sofort auf diese einzustellen¹⁾. Eine

1) Ich besitze die neue von Herrn du Bois-Reymond angegebne Vor-

solche Änderung in der Empfindlichkeit der Bussole kann aber meiner Ansicht nach durch die Schwankungen der Intensität des Erdmagnetismus erklärt werden.

Für die praktische Frage, welche uns beschäftigt, folgt daraus, dass zur Bestimmung der Temperatur T mindestens zwei Ablesungen mit genügend weit von einander verschiedenen Temperaturen der andern Löthstelle gemacht werden müssen. Geben wir dieser andern Löthstelle einmal die Zimmertemperatur (t_1), das andremal eine davon verschiedene (t_2), wozu sich am besten die Temperatur 0 empfiehlt, so haben wir

$$T - t_1 = C \cdot sc_1 \quad (2)$$

$$\text{und } T - t_2 = C \cdot sc_2 \quad (3)$$

aus welchen Gleichungen T und C bestimmt werden können unter der Voraussetzung, dass C während der kurzen Dauer der Versuche ungeändert geblieben ist²⁾.

3) Ueber die Wirkung des Aconitins. In einer im Jahre 1875 erschienenen Dissertation hat Herr Lewin über die Wirkungen des Aconitins Angaben gemacht, welche weder mit den Ergebnissen der früher unter meiner Mitwirkung im Berliner physiologischen Laboratorium ausgeführten Untersuchung Achscharumoff's noch mit denen von Böhm und Wartmann übereinstimmen. Um nun die vorhandenen Widersprüche aufzuklären, habe ich Herrn Stud. med. Giulini verauasst, den Gegenstand einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Wir

richtung, bei welcher der astasirende Magnetstab vor statt unter dem schwingenden aufgestellt ist, noch nicht. Um die durch die Variation der erdmagnetischen Declination bedingten Schwankungen des Nullpunktes zu corrigen, bringe ich auf dem Tisch des Beobachters unter dem Fernrohr einen starken Magnetstab an und drehe denselben nach Bedürfniss aus freier Hand. Diese Vorrichtung gewährt insofern einen Vortheil, als dabei der Schnurlauf vom Experimentirtisch zur Bussole, welcher die Bewegung im Zimmer sehr hindert, unnötig wird.

2) Aus den Gleichungen (2) und (3) ergibt sich

$$T = \frac{t_1 sc_2 - t_2 sc_1}{sc_2 - sc_1} \quad (4)$$

und wenn $t_2 = 0$ gesetzt wird

$$T = t_1 \frac{sc_2}{sc_2 - sc_1}. \quad (5)$$

Ist $T > 0$, so ist sc_2 positiv zu nehmen; sc_1 wird dann negativ sein, wenn $t_1 > T$ ist und umgekehrt.

arbeiteten mit deutschem Aconitin aus der Merk'schen Fabrik in Darmstadt. Da das Aconitin ein kräftiges Herzgift ist, so tritt bei Injection in die Venen sehr schnell, selbst bei geringen Dosen der Tod ein. Erfolgt aber die Resorption langsam, z. B. von der Bauchhöhle aus, so können die Wirkungen sich langsam entwickeln und einzeln zur Beobachtung kommen. Es zeigt sich dann 1) Eine vorübergehende Reizung und darauf folgende Lähmung der Herzäste des Vagus, welche Achscharum off ganz richtig erkannt hat; 2) Eine Lähmung des N. phrenicus, durch welche der Athmungsmechanismus aus dem normalen Typus in den exquisitesten Costaltypus übergeht; 3) Herzlähmung, die zu Dyspnoe und allgemeinen Convulsionen führt, die um so deutlicher auftreten, je schneller die Herzlähmung eintritt, je weniger also die unter 2) aufgeführten Wirkungen sich schon ausgebildet hatten. Bei Fröschen endlich kann außer dem auch noch eine curareähnliche Lähmung aller motorischen Nerven constatirt werden, die bei Säugethieren eben wegen der Herzlähmung nicht zu Stande kommt. Aus der Nichtbeachtung des Einflusses, den die mehr oder minder schnell eintretende Herzlähmung auf die Entwicklung der Symptome hat, erklären sich die Widersprüche der Autoren und die Verschiedenheiten, welche Lewin bei verschiedenen Thieren fand und nur auf individuelle Verschiedenheiten der Thiere zu schieben weiß.

Herr Prof. Klein hatte folgende Mittheilung eingesandt:

Ueber lineare Differentialgleichungen.

Der Societät erlaube ich mir im Folgenden eine Methode vorzulegen, die zu entscheiden gestattet, ob eine gegebene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung mit rationalen Coëfficienten durchaus algebraische Integrale besitzt. Meine Methode geht darauf aus, alle derartigen Differentialgleichungen wirklich aufzustellen, und man hat daher, wenn es sich um die Untersuchung einer gegebenen Differentialgleichung handelt, nur eine Coëfficientenvergleichung zu veranstalten, deren Ausführung freilich Gegenstand einer besonderen algebraischen Untersuchnung sein muss, die ich noch nicht beendet habe.

Sei

$$\frac{d^2y}{dx^2} + p_1 \frac{dy}{dx} + p_0 \cdot y = 0$$

eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung. So genügt bekanntlich *) der Quotient zweier unabhängiger Particularlösungen y_1, y_2 :

$$\eta = \frac{y_1}{y_2}$$

der folgenden Differentialgleichung dritter Ordnung:

$$[\eta] = \frac{\eta'''}{\eta'} - \frac{3}{2} \left(\frac{\eta''}{\eta'} \right)^2 = 2p_0 - \frac{1}{2} p_1^2 - \frac{dp_1}{dx} = P, \quad \gamma$$

Diese Differentialgleichung hat die Eigenschaft, dass ihr allgemeines Integral eine gebrochene lineare Function eines beliebigen Particularintegrals ist:

$$\eta = \frac{\alpha \eta_0 + \beta}{\eta_0 + \delta};$$

sie wird ferner (selbstverständlich) durchaus algebraische Integrale besitzen, wenn die Differentialgleichung zweiter Ordnung diese Eigenschaft hatte, und auch den umgekehrten Schluss kann man machen, sofern

$$e \int p_1 dx$$

eine algebraische Function ist. Dementsprechend soll weiterhin nur von dieser Differentialgleichung dritter Ordnung

$$[\eta] = P$$

die Rede sein, wo P , entsprechend der gleichen Voraussetzung, die wir schon in der Einleitung hinsichtlich p_0 und p_1 machten, eine rationale Function von x bezeichnet.

Es sei η_0 ein particuläres Integral dieser Gleichung. Lässt man dann x von einem beliebigen Werthe beginnend einen geschlossenen Weg beschreiben, so wird η_0 entweder unverändert wieder erscheinen oder in eine lineare Function

$$\eta_1 = \frac{\alpha \eta_0 + \beta}{\gamma \eta_0 + \delta}$$

verwandelt sein, wo die Verhältnisse $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ nur durch den Weg, nicht durch den Anfangswert von x oder durch η_0 be-

*) Vergl. die auch weiterhin benutzte Arbeit von Schwarz: Ueber diejenigen Fälle, in welchen die Gaussische hypergeometrische Reihe eine algebraische Function ihres vierten Elementes ist. Borchardt's Journ. Bd. 75. p. 292—335.

dingt sind. Zugleich muss, wenn η_0 Zweig einer algebraischen Function war, η_1 ein Zweig derselben algebraischen Function sein, da η_1 in η_0 continuirlich übergegangen ist. Ich will nun mit

$$\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$$

die Gesammtheit der Werthe bezeichnen, die auf diese Weise aus η_0 entstehen. So bilde man die algebraische Gleichung:

$$0 = (\eta - \eta_0)(\eta - \eta_1) \dots (\eta - \eta_n)$$

Sie besitzt zwei wesentliche Eigenschaften, die sogleich gestatten werden, alle derartige Gleichungen der Art nach anzuschreiben. Erstens sind ihre Coëfficienten, als symmetrische Functionen aller Werthe, die η_0 annehmen kann, wenn sich x in der complexen Ebene bewegt, rationale Functionen von x . Zweitens hat die Gleichung die Eigenschaft, durch gewisse lineare Transformation von η ungeändert zu bleiben, und zwar sind diese Transformationen in einer solchen Zahl vorhanden, dass durch sie jede Wurzel η_i in jede andere η_k verwandelt werden kann.

Nun aber habe ich mich früher, wie ich der Societät bei verschiedenen Gelegenheiten mittheilte (Juli, December 1874, Juli 1875) und ich im vorigen Jahre in einer grösseren Abhandlung (Mathematische Annalen IX, p. 183—208) ausführte, mit der Bestimmung aller Gleichungen beschäftigt, welche die letztaugeführte Eigenschaft besitzen. Sie sind, von linearen Transformationen abgesehen, denen man das Argument η unterwerfen mag, alle in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Buchstabe R bedeutet einen willkürlichen Parameter; ausserdem sind die zugesetzten Zahlencoëfficienten so gewählt, dass bei dem später anzugebenden Schlussresultate möglichst einfache Glieder entstehen

$$1) \eta^n = R,$$

$$2) \eta^n + \eta^{-n} = 4R - 2, \text{ (n eine beliebige ganze Zahl)}$$

$$3) R j f^3 + 3 H^3 = 0;$$

f eine aequianharmonische biquadratische Form, H die zugehörige Hesse'sche, j die Invariante dritten Grades.

$$4) RAf^4 + 18 H^3 = 0;$$

f die linke Seite einer Oktaedergleichung, A die Invariante zweiten Grades (vergl. meine Annalenarbeit oder auch Clebsch, Binäre Formen p. 447 ff.).

$$5) 7RBf^5 - 720 H^3 = 0;$$

f die linke Seite einer Ikosaedergleichung, B die Invariante ersten Grades.

Die Integrale unserer Differentialgleichung müs-

sen daher, unter R eine geeignete rationale Function von x verstanden, durch eine der Gleichungen 1)—5) dargestellt sein.

Ich behaupte aber ferner, dass für R jede rationale Function von x eingesetzt werden darf; die sofort mitzutheilende Aufstellung der zugehörigen Differentialgleichung zeigt es.

Für (1) nämlich berechnet man ohne Weiteres die Differentialgleichung:

$$I) \quad [\eta] = [R] + \frac{n^2 - 1}{2n^2} \left(\frac{R'}{R} \right)^2.$$

Andererseits könnte man auch (was ich wirklich ausführte) für 2)—5) die zugehörigen Differentialgleichungen berechnen; es sind dazu nur einige wenige Sätze über das Formensystem der bez. Grundformen f erforderlich. Aber man kann diese Rechnung sparen, wenn man die Resultate verwerthet, die Schwarz in der bereits citirten Abhandlung gewonnen hat. Schwarz betrachtet insonderheit die Differentialgleichung

$$[\eta] = \frac{1 - \lambda^2}{2x^2} + \frac{1 - \nu^2}{2(1-x)^2} - \frac{\lambda^2 - \mu^2 + \nu^2 - 1}{2x(1-x)}$$

und sucht diejenigen Fälle, in denen sie algebraische Integrale besitzt. Diess findet vor Allem dann statt, wenn λ, μ, ν bezüglich gleich genommen werden:

$$\begin{array}{ccc} \frac{1}{2}, & \frac{1}{n}, & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}, & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3}, & \frac{1}{4}, & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3}, & \frac{1}{5}, & \frac{1}{2} \end{array}$$

und zwar sind die dann auftretenden Integralgleichungen geradezu durch unsere Gleichungen 2)—5) gegeben, sofern man in ihnen $R = x$ setzt. Daher findet man umgekehrt die von uns geforderten Differentialgleichungen, wenn man in die bei Schwarz betrachtete Differentialgleichung $R(x)$ statt x einführt. Sie geht dadurch über in:

$$[\eta] = [R] + R'^2 \left\{ \frac{1 - \lambda^2}{2R^2} + \frac{1 - \nu^2}{2(1-R)^2} - \frac{\lambda^2 - \mu^2 + \nu^2 - 1}{2R(1-R)} \right\}$$

Schreibt man hier für λ, μ, ν bez. die angegebenen Werthe, so hat man die Differentialgleichungen II) — V), welche zu den Integralgleichungen 2)—5) gehören.

Hiermit ist das Ziel erreicht, welches wir zu Eingang der

Arbeit bezeichneten; es bleibt nur das ebenfalls schon berührte Transformationsproblem: Wann kann eine rationale Function P_x umgesetzt werden in eins der bei den Gleichungen I)—V) auf der rechten Seite auftretenden Aggregate, in denen R eine rationale Function von x bedeutet? Und wenn das der Fall ist, wie bestimmt man R?

Ich muss zum Schluss dieser Mittheilung noch einige Bemerkungen zufügen über eine Arbeit von Fuchs*), die den hier vorliegenden Gegenstand ebenfalls behandelt, und deren Studium, zu dem ich neuerdings veranlasst wurde, mich eben zu der einfachen Methode hineleitete, welche ich auseinandersetzte. Fuchs gibt eine allgemeine, aber, wie mir scheint, viel weitläufigere Lösung. Ohne auf dieselbe hier näher eingehen zu wollen, bemerke ich nur, dass die von ihm sogenannten Primformen identisch sind mit denjenigen binären Formen, welche lineare Transformationen in sich besitzen, und dass daher die Liste der Primformen niedersten Grades, welches er l. c. p. 126 aufstellt, noch überflüssige Formen enthält. Sie sollte nun umfassen:

die allgemeine biquadratische Form,
die aequianharmonische biquadratische Form,
die linke Seite der Oktaedergleichung ($n = 6$),
die linke Seite der Ikosaedergleichung ($n = 12$);
die erste der beiden aufgeführten Formen sechsten Grades, sowie
die Form achten und die Form zehnten Grades existiren nicht.

München, Juni 1876.

Sitzung vom 17. Juli 1876.

Herr Dr. von Gerichten

sprach

Ueber einige Bestandtheile der Petersilie.

Das Apiin, aus dem wässrigen Extrakt des Krautes erhalten,

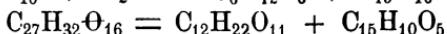
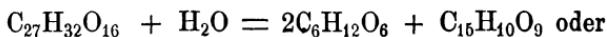
*) Ueber diejenigen Differentialgleichungen 2. Ordn., welche algebraische Integrale besitzen, und eine neue Anwendung der Invariantentheorie. Borchardt's Journ. Bd. 81. p. 97—142; vergl. Gött. Nachrichten 1875, p. 568—581, p. 612—613.

konnte als echtes Glycosid charakterisiert und damit eine Angabe aus d. J. 1867 von Lindenborn (Inaug.-Dissert. Würzburg) gegen frühere Angaben bestätigt werden. L. gibt für die Spaltung des Apiins durch Säure die Formel:

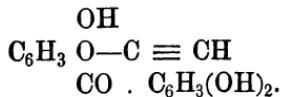
Apiin Traubenzucker Spaltungskörper



letzterem Körper gibt er den Namen Apigenin und glaubt ihn isomer mit dem Chinon. Dieses Apigenin gibt aber beim Schmelzen mit Aetzkali Phloroglucin und eine Säure, welche bei weiterer kalischer Einwirkung Protocatechusäure liefert. Also ist im Apigenin mindestens C_{13} vorhanden. Nun stimmt aber keine Formel mit C_{13} oder C_{14} auf die proc. Zusammensetzung des Apigenins. Mit letzterer aber stimmt sehr gut überein eine Formel mit C_{15} nämlich $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, (gefunden C = 66,2% H = 3,7% verlangt C = 66,6% H = 3,7%). Den Zahlen der Elementaranalyse des Apiins kann eine Formel mit C_{21} nicht gerecht werden. Diesen kann aber eine Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ völlig Genüge leisten. Die Spaltung lässt sich demnach durch folgende Gleichung geben:



wobei das Anhydrid $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ zunächst ein Molekül Traubenzucker abspaltet, und dann als Traubenzuckerrest fungirt, der sich bei weiterem Kochen mit Säure vom Apigenin ablöst. Die Formel für Apiin $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ verlangt C = 52,9% H = 5,2%, gefunden C = 53,3% H = 5,3%. Die Constitution des Apigenins liesse sich demnach durch folgendes Schema geben:



Diese Auffassung wird durch das weitere Studium jener bei der Kalischmelze zunächst entstehenden Säure bestätigt oder verbessert werden können.

Das Petersilienöl enthält zunächst ein Stearopten, wohl identisch mit dem sog. Petersilienkampher und ein bei 160—163° siedendes Terpen, welches mit Jod in Cymol sich überführen lässt, also ein ächtes Cymolhydrür darstellt. Das Stearopten wird weiter untersucht werden. Im Samen der Petersilie findet sich ferner ein festes Fett, das in wawellit-

artigen Massen krystallisirt und bei 28—29° schmilzt. Nachgewiesen werden konnte Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Glycerin.

Hierauf sprach

Herr Prof. E. Lommel

Ueber Fluorescenz.

I. Naphthalinroth.

In einer früheren Arbeit „über Fluorescenz“¹⁾ hatte ich gefunden, dass beim Naphthalinroth (Rose de Magdala) jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl den ganzen Strahlencomplex des Fluorescenzlichts hervorruft, gleichviel ob der erregende Lichtstrahl hinsichtlich seiner Brechbarkeit oberhalb oder unterhalb der oberen Grenze des Fluorescenzspectrums liegt, und dass demnach das sogenannte Stokes'sche Gesetz für das Naphthalinroth nicht gültig ist. Diesem Satze wurde von Hagenbach²⁾ und später von Lubarsch³⁾ widersprochen, und dagegen die ausnahmslose Giltigkeit des Stokes'schen Gesetzes, dass das erregende Licht stets die obere Grenze des erregsten bilde, behauptet. Die Untersuchung einiger neuer Fluorescenzerscheinungen, deren Ergebnisse ich weiter unten mittheilen werde, gab mir Veranlassung, das Naphthalinroth einer erneuten sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. Dabei fand ich meine früheren Angaben vollkommen bestätigt, und halte sie daher ihrem ganzen Umfange nach aufrecht. Der negative Befund der genannten Forscher erklärt sich aus der Mangelhaftigkeit der von ihnen angewendeten Methoden. Zur Widerlegung der erhobenen Einwände ist die ausführliche Mittheilung der Versuche nothwendig, welche um so mehr gestattet sein mag, als sich daran die Erörterung der von mir auch für die folgenden Untersuchungen adoptirten sowie die Kritik der bisher angewendeten Methoden am naturgemässtesten anknüpfen lässt.

1) Erlanger Sitzungsberichte vom 20. Febr. 1871; Pogg. Ann. Bd. CXLIII. S. 26; Carl's Repertorium Bd. VII. S. 65.

2) Pogg. Ann. Bd. CXLVI. S. 65.

3) Pogg. Ann. Bd. CLIII. S. 420.

1. Versuche mit Natriumlicht. Eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung von Naphthalinroth, in einer cylindrischen Flasche von weissem Glase befindlich, wird durch das Licht eines Bunsenbrenners, in dessen Flamme nahe über dem Schlothe eine Sodaperle eingeschoben ist, in folgender Weise beleuchtet: zwischen Flamme und Flasche sind dicht hinter einander zwei Linsen von je 16 Cm. Brennweite und 75 Mm. Durchmesser aufgestellt, die eine von der Flamme, die andero von der Flasche je um ihre Brennweite entfernt, so dass auf der Flaschenwand ein umgekehrtes gleichgrosses Bild der Flamme entworfen wird. Dieses Bild, welches nicht scharfbegrenzt zu sein braucht, wird etwas seitlich auf der dem Beobachter zugekehrten Wölbung der Vorderhälfte der Flaschenwand aufgefangen, und das Fluorescenzlicht von hier aus mittelst eines Steinheil'schen Spectroskops beobachtet, dessen Spalt so nahe als möglich an die Flasche herangerückt und dessen Bunsen'sche Scala mittelst eines Spiegels durch die nämliche Natriumflamme beleuchtet ist, ausser welcher sich im verdunkelten Zimmer keine andere Lichtquelle befindet. Das Spectrum des Fluorescenzlichts ist alsdann sichtbar von Roth (35) bis Gelbgrün (55), erstreckt sich also nach der brechbareren Seite noch beträchtlich über die vermöge des an der Flaschenwand zerstreuten Lichtes gleichzeitig schwach sichtbare D-Linie (50) hinaus.

Nun fragt es sich, ob das beobachtete Fluorescenzspectrum und speciell der brechbarere Theil (50--55) desselben von dem D-Licht, oder, wie Hagenbach meint, von andern Lichtbestandtheilen der Natriumflamme herrührt.

Es unterliegt zwar keinem Zweifel, dass auch das Licht der leeren Bunsenflamme die Fluorescenz des Naphthalinroths erregt, und man kann diese sehr schwache Fluorescenz auch in der That mit nahegehaltenem blossem Auge wahrnehmen; sie ist jedoch zu schwach, um im Spectroskop sichtbar zu sein. Rückt man nämlich, während man in das Spectroskop blickt, die Sodaperle aus der Flamme, so verschwindet das Fluorescenzspectrum völlig. Die bei Anwesenheit der Sodaperle beobachtete ziemlich starke Fluorescenz kann daher nicht von dem Lichte der Kohlenwasserstoffflamme selbst herrühren.

Es ist nicht zu vermeiden, dass das die Sodaperle enthaltende Oehr des Platindrahtes mehr oder weniger stark ins Glühen geräth. Bei unserer Einrichtung nun würde das Licht

des glühenden Platindrahtes, selbst wenn man es ungehindert auf das Linsenpaar fallen liesse, zu der beobachteten Fluorescenz nichts beitragen, da es sich am oberen Ende des auf der Flasche entworfenen Flammenbildes zu einem Bilde des Platinöhrs vereinigt, während das Spectroskop auf den untern Theil des Bildes, welcher dem obern Theil der Flamme entspricht, gerichtet ist. Bei den Versuchen kam übrigens das Bild der Sodaperle überhaupt nicht zu Stande, da der untere Theil der Flamme durch einen Schirm für die Linsen völlig verdeckt war. Sollte aber dennoch das Glühlicht des Platindrahtes, etwa dadurch, dass es diffus zurückgeworfen auf Umwegen zur Flasche gelangte, die Fluorescenz 50—55 hervorgerufen haben, so müsste ein reiner Platindraht, welcher bei der gleichen Anordnung des Versuchs an dieselbe Stelle der sonst leeren Flamme gebracht wird, denselben Erfolg haben; das Gesichtsfeld des Spectroskops bleibt aber in diesem Fall, ebenso wie bei Anwendung der leeren Flamme allein, völlig dunkel. Wird anderseits die Natriumflamme ohne Platindraht dadurch hergestellt, dass man auf die Mündung des Brenners einen mit Kochsalzlösung getränkten hohlen Kohlencylinder aufschiebt, so zeigt sich die Fluorescenz ebenso wie bei Anwendung einer Sodaperle. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die beobachtete Fluorescenz nicht von dem Glühlichte des Platindrahts herröhrt¹⁾.

Das Spectrum des Natriums besteht nicht blos aus der Doppellinie D, sondern außerdem noch aus einem schwachen continuirlichen Spectrum, welches, zu dem Spectrum der Bunsen'schen Flamme hinzugefügt, die beobachtete Fluorescenz vielleicht hervorrufen könnte. Um auch diesen möglichen Einwand zu widerlegen, wurde in einem dunkeln Pappschirm eine Oeffnung ungefähr von der Höhe und Breite der Bunsen'schen Flamme ausgeschnitten und durch ein weisses mit Stearin getränktes Papierblatt verschlossen. Hinter diesem Schirm wurde eine Kerzenflamme aufgestellt und deren Entfernung so regulirt, dass das Spectrum der beleuchteten Papierfläche, durch das Ver-

1) Aehnliche Vorsichtsmassregeln und Controlversuche waren auch bei meiner früheren Arbeit nicht unterlassen worden, ohne dass ich dieselben als gar zu nahe liegend ausdrücklich zu erwähnen für nöthig hielt. Da aber auf die Annahme ihrer Unterlassung Einwände gegründet worden sind, so sehe ich mich genöthigt, dieselben jetzt ausführlich zu besprechen.

gleichspisma gesehen, noch etwas heller erschien als das continuirliche Spectrum der vom Spalt ebenso weit wie das Papierblatt entfernten Natriumflamme. Das Bild der beleuchteten Papierfläche wurde ganz ebenso wie vorher auf der Flaschenwand entworfen. Die Fluorescenz, die es erregte, obgleich dem blossen Auge in der Nähe erkennbar, war zu schwach, um durch das Spectroskop wahrgenommen zu werden. Daraus folgt, dass das noch schwächere continuirliche Spectrum der Natriumflamme die beobachtete Fluorescenz nicht hervorgerufen haben kann.

Hagenbach macht für seine Ansicht auch den Umstand geltend, dass das durch Natriumlicht erregte Fluorescenzlicht rothgelb ist im Vergleich mit dem, welches das weisse Licht erzeugt. Dass diese Erscheinung nur in der Schwäche der Fluorescenz begründet ist, erkennt man sogleich, wenn man das Sonnenspectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt; überall, wo die Fluorescenz schwach ist, namentlich im Blau, Violett und Ultraviolett, gewahrt man dieselbe röthliche Färbung wie vor der Linie D; nur die hellste Partie von D bis b zeigt das leuchtende Orangegegelb¹⁾. Diese Erscheinung erklärt sich meiner Ansicht nach auf folgende Weise. Je geringer die Absorptionsfähigkeit einer homogenen Lichtgattung und demnach ihr Vermögen Fluorescenz hervorzurufen ist, desto grösser ist das Verhältniss des aus dem Innern der Substanz kommenden Fluorescenzlichtes zu dem von der Oberfläche ausgestrahlten. Das aus dem Innern dringende Fluorescenzlicht ist aber durch Absorption modifizirt, und zwar ist es, da das Naphthalinroth die brechbareren Strahlen seines eigenen Fluorescenzlichtes energisch absorbirt, mehr röthlich gefärbt.

Nach Widerlegung aller möglichen Einwände bleibt also der Satz bestehen: Das D-Licht der Natriumflamme (50) erregt beim Naphthalinroth nicht nur die weniger brechbaren Strahlen des Fluorescenzlichts (von 35 bis 50), sondern auch die brechbareren (von 50 bis 55).

2. Versuche mit rothem Glas. Im dunkeln Zimmer war die Oeffnung des Heliostaten durch eine Schicht von vier Platten rothen Kupferüberfangglases verschlossen. Die Flasche

1) Die analoge Erscheinung beobachtet man ebenfalls sehr ausgeprägt an dem weiter unten zu besprechenden Eosin.

mit der Flüssigkeit stand in einem würfelförmigen geschwärzten Kasten von 50 Cm. Kantenlänge, der nach einer Seite offen und daselbst mit schwarzen Vorhängen versehen ist. Inmitten seiner Vorderwand befindet sich eine Röhre von 9 Cm. Durchmesser und 16 Cm. Länge, welche ebenfalls mit einem rothen Glase verschlossen war, so dass das 6,5 Cm. dicke Bündel Sonnenstrahlen, ehe es in den Kasten gelangte, durch eine Schicht von fünf rothen Gläsern gehen musste. Dieses Lichtbündel wurde durch eine innerhalb des Kastens aufgestellte Linse von 16 Cm. Brennweite und 75 Mm. Durchmesser auf der Flaschenwand concentrirt, und der kleine fluorescirende Lichtfleck durch das Spectroskop beobachtet, dessen Spaltrohr durch die dichtgeschlossenen Vorhänge in den Kasten bis nahe an die Flaschenwand hineinragte; die Scala war beleuchtet durch eine in dunklem Gehäuse, dessen seitliche Oeffnung ebenfalls durch rothes Glas verschlossen war, brennende Gasflamme. Der brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums war sehr schön mit grünlicher Färbung bis 55 sichtbar, während im Spectrum des erregenden Lichts, selbst wenn man die ganze verfügbare Lichtmenge mittelst der Linse auf dem Spalte des Spectroskops concentrirte, die Absorption bei 45 begann und bei 47 vollständig wurde.

Da die Strahlen vor 47 die Fluorescenz des Naphthalinroths nur schwach erregen, so ist, um dieselbe sichtbar zu machen, eine beträchtliche Intensität des erregenden Lichtes nothwendig, was eben durch die beschriebene Anordnung erreicht wurde. Wenn Hagenbach selbst mit zwei rothen Gläsern das Fluorescenzlicht nicht zu sehen vermochte, so kann das nur darin seinen Grund haben, dass er eine zu geringe Lichtmenge einwirken liess, und den Spalt des Spectroskops der fluorescirenden Flüssigkeit nicht hinlänglich nahe brachte. Mit zwei rothen Gläsern, welche die brechbareren Strahlen erst von D an völlig absorbiren, erscheint das Fluorescenzlicht bei Anwendung unserer Beobachtungsmethode geradezu glänzend und erstreckt sich sogar bis 56.

Der einzige mögliche, oder vielmehr fast unmögliche, Einwand, welcher gegen die Beweiskraft dieses Versuchs erhoben werden könnte, wäre etwa der folgende. Es könnte durch die Schicht von fünf rothen Gläsern doch noch etwas grünes und blaues Licht durchgegangen sein, welches bei der angewendeten starken Concentration, obgleich auch so dem Auge unsichtbar,

den brechbareren Theil des Fluorescenzspectrums hervorgerufen hätte. Um auch diesen Einwand zu beseitigen, wurde das durch die vier Gläser durchgegangene Licht mittelst Spalt, Linse und Prisma zu einem Spectrum ausgebreitet, dessen allein sichtbarer rother Theil auf die mit dem fünften rothen Glase bedeckte Oeffnung des Kastens fiel; der unsichtbare brechbarere Theil des Spectrums, welcher jene verdächtigen grünen und blauen Strahlen hätte enthalten müssen, wurde von der Stelle an, wo die Absorption vollständig wurde, durch einen dunkeln Schirm aufgefangen, und das in den Kasten eingedrungene Licht, welches sicher nur Strahlen vor 47 enthielt, durch die Linse wie vorhin auf der Flüssigkeit concentrirt. Das Fluorescenzlicht war, obwohl wegen der viel geringeren Menge des erregenden Lichts ungleich schwächer als vorher, für das an die Dunkelheit gewöhnte Auge gleichwohl noch bis 55 deutlich erkennbar.

Es steht demnach fest, dass orangerothes Licht (vor 47) beim Naphthalinroth auch den brechbareren grüngelben Theil des Fluorescenzlichts (bis 55) zu erregen im Stande ist.

3. Versuche mit homogenen Spectralfarben. Die vordere Oeffnung des dunklen Kastens wurde durch einen Schirm verschlossen, in welchem ein verticaler Spalt von $\frac{1}{2}$ Mm. Breite in horizontaler Richtung verschoben werden konnte. In der Ebene dieses Schirms wurde ein scharfes horizontales Sonnen-spectrum entworfen. Das homogene Licht, welches durch den Spalt in den Kasten gelangte, wurde durch eine in demselben aufgestellte Linse von 16 Cm. Brennweite auf der Flaschenwand concentrirt und der kleine fluorescirende Lichtfleck durch das Spectroskop beobachtet. Die Stellung der Flasche wird so regulirt, dass ausser dem Fluorescenzlicht nur noch das an der Flaschenwand zerstreute, nicht aber das regelmässig reflectirte Licht in das Spectroskop dringen kann. Dieses zerstreute Licht vermag die Beobachtung in keiner Weise zu beeinträchtigen, da es homogen ist und daher nur einen schmalen Streif im Spectrum einnimmt; ja es muss sogar willkommen geheissen werden, da es dem Beobachter das erregende Licht gleichzeitig mit dem erregten Fluorescenzlicht vor Augen führt. Um jedoch das erregende Licht noch besonders zu controliren, war auf die Flaschenwand ein weisses Papierstückchen geklebt, welches durch eine geringe Drehung der Flasche um ihre verticale Axe an die

Stelle des Lichtflecks gebracht werden konnte und nun das einfallende Licht durch diffuse Zurückwerfung mit grosser Lichtstärke in das Spectroskop gelangen liess. Sowohl vor als nach jeder Beobachtung des Fluorescenzlichts wurde auf diese Weise die Stelle der Scala abgelesen, welche dem erregenden Lichte entsprach; diese beiden Ablesungen waren stets einander gleich, da der Uhrwerk-Heliostat das Spectrum unverrückt an derselben Stelle festhielt. Der Spalt des Spectroskops war so weit geöffnet, dass sein scharfbegrenztes homogenes Bild etwa halb so breit erschien als der Zwischenraum zweier benachbarter Theilstriche der Scala, und zur Bezeichnung der Brechbarkeit des erregenden Lichtes wurde stets derjenige Theilstrich notirt, welcher der brechbareren Seite dieses Spaltbildes entsprach. Von den Beobachtungen, welche sich von Theilstrich zu Theilstrich durch das ganze Spectrum erstreckten, will ich nur diejenigen anführen, welche in den kritischen Theil des Spectrums fallen.

Erregendes Licht. Fluorescenzlicht.

| | | | | | |
|----------|---|---|---|---|------------------------|
| 39 | . | . | . | . | nichts |
| 40 | . | . | . | . | nichts |
| 41 | . | . | . | . | 35—55 äusserst schwach |
| 42 | . | . | . | . | 35—55 sehr schwach |
| 43 | . | . | . | . | 35—55 schwach |
| 44 | . | . | . | . | 34—56 stärker |
| 45 | . | . | . | . | 34—56 " |
| 46 | . | . | . | . | 33—57 noch stärker |
| 47 | . | . | . | . | 33—57 " |
| 48 | . | . | . | . | 33—57 sehr hell |
| 49 | . | . | . | . | 33—57 " " |
| 50 | . | . | . | . | 33—57 " " |
| 51 | . | . | . | . | 33—57 glänzend hell |
| 52 | . | . | . | . | 33—57 " " |
| u. s. w. | | | | | |

Mit concentrirtem weissen Sonnenlicht erregt ist das Fluorescenzspectrum noch schwach bis 60 sichtbar, und beginnt schon schwach etwa bei 28. Diese lichtschwächen Partien waren bei der viel weniger starken Erregung durch homogenes Licht begreiflicherweise nicht sichtbar, sondern das Spectrum erschien von beiden Enden her um so mehr verkürzt, je geringer die Erregungsfähigkeit der einwirkenden Strahlengattung war. Namentlich sei hervorgehoben, dass auch die schwach er-

regenden blauen Strahlen das Fluorescenzspectrum nur in derselben Ausdehnung sehen lassen wie die rothen bei 44 und 45. Unter Berücksichtigung dieser Umstände sehen wir uns durch vorstehende Beobachtungen jedenfalls zu dem Schlusse berechtigt, dass jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl beim Naphthalinroth sämmtliche Strahlenarten des Fluorescenzlichtes hervorruft, sowohl diejenigen, welche eine grössere oder gleiche, als diejenigen, welche eine kleinere Wellenlänge als er selbst besitzen.

Das Sonnenspectrum wurde zuerst auf folgende Art entworfen. Das Sonnenlicht fiel durch den an der Heliostat-Oeffnung angebrachten 2 Mm. breiten verticalen Spalt auf eine 2^m,40 entfernte achromatische Linse von 857 Mm. Brennweite; dicht hinter derselben stand ein Merz'sches Flintglasprisma, 1^m,30 von der Oeffnung des Kastens entfernt. Der kleine Lichtfleck, welchen die innerhalb des Kastens aufgestellte Linse auf der Flaschenwand entwirft, ist nichts anderes als das verkleinerte reelle Bild des Prisma's, in welchem sich alle vom Prisma aus in den Kasten gedrungenen Strahlen sammeln. Da der die Kastenöffnung bedeckende Spaltschirm sich an der Stelle befindet, wo das scharfe Spectrum entsteht, so kann von dem durch das Prisma gebrochenen Licht nur jene homogene Partie zum Lichtfleck gelangen, welche der jeweiligen Stellung des Spaltes innerhalb des Spectrums entspricht. Ausserdem lässt sich aber nicht vermeiden, dass das Prisma, obgleich seine matten Flächen sorgfältig geschwärzt sind, auch eine geringe Menge diffusen weissen Lichtes ausstrahlt, von welchem ein Antheil ebenfalls durch den Spalt dringt und sich in dem kleinen Lichtfleck sammelt; betrachtet man daher den letzteren, indem man ihn auf dem Papierstückchen auffängt, durch das Spectroskop, so gewahrt man ausser der sehr hellen dem homogenen Lichte zugehörigen schmalen Lichtlinie noch ein sehr lichtschwaches continuirliches Spectrum, welches herrührt von jenem diffusen weissen Licht. Es könnte daher eingewendet werden, dass der wahrgenommene brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums von diesem diffusen weissen Lichte hervorgerufen sei. Dass dem jedoch nicht so ist, dafür liegt der Beweis in den angeführten Versuchen selbst. Das diffuse Licht ist nämlich in ganz gleicher Weise vorhanden, gleichviel welche Farbe des Spectrums man einwirken lässt;

wäre also der brechbarere Theil des Fluorescenzlichts dem diffusen Lichte zuzuschreiben, so müsste er bei 40, 39 oder noch weiter gegen das rothe Ende des Spectrums ebenso gut wahrzunehmen sein wie bei 48, 50 u. s. w.; da aber bei Einwirkung der rothen Strahlen unterhalb 40 gar kein Fluorescenzlicht gesehen wird, so muss geschlossen werden, dass jenes diffuse weisse Licht bei unserer Versuchsanordnung nicht stark genug ist, um eine im Spectroskop wahrnehmbare Fluorescenz zu erregen.

Um gleichwohl auch dieses vom Prisma diffundirte weisse Licht zu beseitigen, wurde auf dem Wege des einfallenden Lichts, ungefähr 1 M. vom Spalte am Heliostaten entfernt, ein zweiter ebenfalls 2 Mm. breiter Spalt und dicht hinter demselben ein Prisma mit gerader Durchsicht aufgestellt, welches auf der Oberfläche der achromatischen Linse ein allerdings nicht ganz reines Spectrum entwarf. Ein dicht vor dieser Linse angebrachter dunkler Schirm mit einer 5 Mm. breiten Spalte liess nur einen begrenzten Theil dieses Spectrums durch die Linse auf das hinter derselben stehende Flintprisma gelangen, welches nun auf der Spalteinheit des Kastens ein ganz reines partielles Spectrum erzeugte. Das in den Kasten eingedrungene Licht, auf dem Papierstückchen concentrirt und durch das Spectroskop betrachtet, erwies sich jetzt als völlig homogen. Zwar sandte das Flintprisma auch jetzt noch diffuses Licht aus; dasselbe konnte aber nur dem begrenzten Theile des Spectrums angehören, mit welchem das Prisma beleuchtet war, und wurde seiner Lichtschwäche wegen im Spectroskope nicht wahrgenommen. Bei der Untersuchung der Wirkung der rothen und orangefarbenen Strahlen liess man z. B. nur Strahlen vor D auf das Flintprisma gelangen, so dass das ohne Zweifel vorhandene, aber gewiss nur in unmerklichem Grade wirksame diffuse Licht dem kritischen Theile des Spectrums zugehörte. Die Resultate waren bei dieser neuen Versuchsanordnung dieselben, welche oben bereits angegeben sind.

Diese letztere ebenso einfache als unmittelbare Beobachtungsmethode wurde auch bei den später zu besprechenden Untersuchungen angewendet und durchaus zweckentsprechend gefunden. Sie besitzt den ganz wesentlichen Vorzug, dass der Spalt des Spectroskops, von dessen Spaltfläche die das Vergleichsprisma tragende Vorrichtung abgeschraubt wird, der fluorescirenden Flüssigkeit sehr nahe gebracht werden kann.

Eine möglichst grosse Annäherung ist aber nicht blos der grösseren Lichtstärke wegen erwünscht, sondern, wenn es sich um die Bestimmung der oberen Grenze des Fluorescenzlichtes handelt, hauptsächlich aus dem Grunde, weil das Verhältniss des aus dem Innern der Substanz kommenden Fluorescenzlichts zu dem von der Oberfläche ausstrahlenden um so grösser ausfällt, je weiter man den Spalt des Spectroskops von der fluorescirenden Substanz entfernt. Das aus dem Innern dringende Fluorescenzlicht ist aber durch Absorption seiner brechbareren Strahlen beraubt, und lässt daher, wenn es sich in erheblicher Menge dem oberflächlichen Lichte beimischt, das Fluorescenzspectrum an seiner brechbareren Seite verkürzt erscheinen, ein Umstand, der sich bei den schwächer erregenden Strahlen in noch erhöhtem Masse geltend macht, da, wie oben bereits bemerkt wurde, jenes Verhältniss auch um so grösser wird, je geringer die Absorptionsfähigkeit der einfallenden Strahlen ist.

Bei Hagenbach's erster Methode¹⁾, — das erregende Licht wird durch einen Spiegel auf die freie Flüssigkeitsoberfläche und das Fluorescenzlicht durch einen zweiten Spiegel auf den Spalt des Collimators gelenkt —, ist eine genügende Annäherung des Spaltes an die fluorescirende Flüssigkeit gar nicht möglich. Die damit erlangten Resultate sind daher von dem Einflusse der Absorption nicht frei und können somit bei Entscheidung der Frage, um die es sich hier handelt, nicht ins Gewicht fallen.

Auch die Methode des Herrn Lubarsch, — Beobachtung mit fluorescirendem Ocular —, kann in der vorliegenden Frage nicht als ausschlaggebend anerkannt werden. Denn das an der Vorderfläche des Diaphragmas entwickelte Fluorescenzlicht muss, ehe es zum Auge gelangt, durch eine Schicht der Flüssigkeit hindurchgehen; beim Naphthalinroth aber werden die brechbareren Strahlen des Fluorescenzlichts, wie Herr Lubarsch richtig angibt, selbst bei grosser Verdünnung noch merklich absorbiert. Dessenwegen gestattet diese Methode überhaupt nur mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten; mit wachsender Verdünnung wird aber nicht nur die Absorption, sondern gleich-

1) Pogg. Ann. Bd. CXLVI. S. 67.

zeitig auch die Intensität des Fluoreszenzlichts, wenn auch nicht in gleichem Masse, herabgesetzt. Bei unserer Methode hingegen empfiehlt es sich, um das aus dem Innern kommende Licht im Verhältniss zum oberflächlichen möglichst zu schwächen, die Lösung ziemlich concentrirt zu wählen.

Hinsichtlich unserer Methode muss noch ein Umstand erwähnt werden, der zu Bedenken Anlass geben könnte: nämlich die Fluorescenz des Glases der Flasche. Dieselbe könnte jedoch überhaupt nur für die dunkelblauen und violetten Strahlen, welche allein diese Fluorescenz zu erregen im Stande sind, in Betracht kommen, und man überzeugt sich leicht, dass sie auch hier unmerklich bleibt. Bei Anwendung von concentrirtem weissem Sonnenlichte dagegen wird die Fluorescenz der Glaswand allerdings wahrnehmbar; in diesem Falle, welcher übrigens mit der hier besprochenen Methode in keinem unmittelbaren Zusammenhange steht, bringt man die Flüssigkeit in einen kleinen Trog mit Bergkrystallwänden.

4. Versuche nach Hagenbach's zweiter Methode.
Der oben beschriebene Kasten wurde mit seiner offenen Seite nach oben gekehrt und die hintere Wand, welche als Schieber construirt war, entfernt. Ein reines Spectrum wird ganz wie vorhin entworfen, und fällt auf den verticalen Spalt an der Vorderfläche des Kastens. Innerhalb des letzteren ist eine Linse und hinter ihr ein total reflectirendes Prisma mit horizontalen Kanten aufgestellt, welches das aus der Linse tretende Licht nach abwärts wirft, so dass auf der Oberfläche der in einem flachen Gefäss befindlichen Flüssigkeit ein scharfes Bild des homogen beleuchteten Spaltes entsteht. Das Gefäss steht auf einer mit drei Stellschrauben versehenen Holzplatte; in demselben liegt auf Glasklötzchen ein Lineal aus mattgeschliffenem Milchglas, welches durch Handhabung der Stellschrauben genau in die Ebene des Flüssigkeitsspiegels gebracht wird, und zwar so, dass sein einer Rand das schmale Spaltbild senkrecht halbiert. Dieser Lichtstreifen, welcher zur Hälfte aus dem von der Milchglasplatte aufgefangenen erregenden Licht, zur andern Hälfte aus Fluoreszenzlicht besteht, wird nun durch ein in der Hand gehaltenes Prisma mit gerader Durchsicht, dessen brechende Kante zu dem Lichtstreifen parallel ist, betrachtet. Der Kopf des Beobachters, welcher sich von der Hinterseite des Kastens her in diesen hineinbeugt, wird mit einem an den obern

Rändern des Kastens befestigten schwarzen Tuch umhüllt, um alles fremde Licht abzuhalten. Durch das Prisma sieht man nun den schmalen Streifen des erregenden homogenen Lichts und darunter das Spectrum des Fluorescenzlichts. Wählt man als erregendes Licht Orange nahe vor D, etwa den Theilstreichen 48 bis 50 der Bunsen'schen Scala entsprechend, so sieht man das Fluorescenzspectrum auch nach der brechbareren Seite hin merklich über den schmalen Streifen des erregenden Lichtes hinausragen, wobei die grünlichgelbe Farbe dieses brechbareren Theils im Contraste mit dem reinen Orange des erregenden Lichts besonders auffällt und die Wahrnehmung desselben erleichtert. Bei Anwendung der schwächer erregenden Strahlen vor 48 vermochte ich allerdings den brechbareren Theil des Fluorescenzlichtes nicht mehr wahrzunehmen; derselbe war aber ebenso wenig sichtbar, wenn die gleichfalls schwach erregenden blauen Strahlen wirkten. Die Ursache dieser Unsichtbarkeit ist dieselbe, welche die schwach fluorescirenden Partien des auf die Flüssigkeit projicirten Spectrums röthlich erscheinen lässt (s. oben S. 191). Dass in beiden Fällen die brechbareren Strahlen gleichwohl vorhanden sind, davon überzeugt man sich durch ein Browning'sches Taschenspectroskop, dessen Spalt man der fluorescirenden Flüssigkeit möglichst nahe bringt. Der Hauptfehler dieser zweiten Methode Hagenbach's liegt in der Anwendung des freien Prismas, welches der fluorescirenden Flüssigkeit nicht genügend nahe gebracht werden kann, sondern mindestens um die Weite des deutlichen Sehens von ihr entfernt bleibt. Bei einer relativ so bedeutenden Entfernung erlangt aber das aus dem Innern der Flüssigkeit kommende und seiner brechbareren Strahlen durch Absorption beraubte Fluorescenzlicht einen zu grossen Einfluss neben dem von der Oberfläche ausstrahlenden, und zwar einen um so grösseren, je geringer die erregende Kraft der einfallenden Strahlen ist. Wenn diese Methode beim Naphthalinroth dennoch wenigstens für stärker erregende Strahlen zum Ziele führte, so ist diess wie ich glaube dem Zusammentreffen zweier günstiger Umstände zuzuschreiben; es ist nämlich erstens die Fluorescenz des Naphthalinroths aussergewöhnlich stark und zweitens befinden sich die kritischen Strahlen an einer Stelle des Spectrums, wo für unser Auge ein rascher Farbenwechsel von Orange durch Gelb in

Gelbgrün stattfindet. Mit andern Substanzen, bei welchen diese Verhältnisse nicht so günstig liegen, habe ich mittelst dieser Methode kein Resultat erhalten können, auf welches sich ein sicherer Schluss hätte gründen lassen.

Auch die Methode des derivirten Spectrums, welche sich gleichfalls eines freien Prismas bedient, ist aus denselben Gründen so wenig wie die eben besprochene zu feineren Untersuchungen tauglich.

II. Chlorophyll.

Schon in meiner früheren Eingangs eitirten Arbeit hatte ich durch Versuche mit dem elektrischen Flammenbogen, in welchem ein Lithiumsalz zum Verdampfen gebracht wurde, es mindestens wahrscheinlich gemacht, dass auch die Fluorescenz des Chlorophylls dem Stokes'schen Gesetz nicht unterworfen sei. Versuche mit reinen Spectralfarben, nach der oben (I. 3) beschriebenen Methode ausgeführt, haben dieses Resultat bestätigt, indem sie zeigten, dass jeder wirksame Strahl, und namentlich jeder Strahl zwischen B und C, das ganze von B bis C reichende Fluorescenzspectrum hervorruft.

III. Eosin. (Tetrabromfluoresceinkalium.)

Das im Handel vorkommende Eosin bildet im festen Zustande ein röthliches Pulver vermischt mit Krystallblättchen, die in goldgrüner Oberflächenfarbe schimmern. Die wässerige oder alkoholische Lösung lässt im concentrirten Zustande nur das äusserste Roth durch und ist daher beinahe undurchsichtig; bei mittlerer Concentration erscheint sie schön granat- oder morgenroth; im Spectrum zeigt sich alsdann ein breiter dunkler Streifen von 68–81, welcher, bei 68 schwach beginnend, zwischen 72 und 79 vollkommen schwarz ist; unmittelbar hinter F(90 95) befindet sich ein zweiter weniger dunkler Streifen; in dem Zwischenraum zwischen diesen zwei Streifen ist die Absorption noch ziemlich stark, so dass beide bei wachsender Concentration in ein einziges breites Band zusammenfliessen. Blau und Indigo

werden nur schwach absorbirt, erst bei G beginnt die Absorption wieder stärker zu werden und erhebt sich bei H zu einem dritten Maximum. In ganz verdünnter Lösung, welche rosenroth erscheint, bleibt nur noch der erste dunkle Streifen zwischen 73 und 79 als schattenartiges Band übrig, dessen dunkelste Stelle etwa bei 76 liegt

Die Eosinlösung fluorescirt sehr stark mit schön erbsengrüner Farbe. Projicirt man, mit Quarz-Linse und -Prisma, das Sonnenspectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so sieht man die Fluorescenz unmittelbar hinter D beginnen und sich über das ganze übrige Spectrum bis weit ins Ultraviolett erstrecken. Die drei Maxima der Fluorescenz entsprechen genau denjenigen der Absorption; sie stehen erbsengrün auf bräunlich grünem Grunde; alle schwächer fluorescirenden Regionen des Spectrums (50--65, Blau, Indigo, Ultraviolett) zeigen nämlich diesen letzteren Farbenton.

Das Spectrum des Fluorescenzlichts enthält Roth, Orange, Gelb und Grün, und erstreckt sich von 28 bis 77. Durch einen zwischen 53 und 59 liegenden sehr schwachen dunklen Streifen wird es in zwei Theile getheilt, von denen der eine bei 46, der andere bedeutend lichtstärkere bei 65 seine hellste Stelle hat. Die Fluorescenz des Eosins befolgt die Stokes'sche Regel nicht. Die Untersuchung mit reinen Spectralfarben nach der oben beschriebenen Methode ergab nämlich, dass jeder wirksame Strahl das ganze Fluorescenzspectrum, sowohl die weniger als die stärker brechbaren Strahlen, hervorruft. Das Eosin ist zum Nachweis dieser That sache noch geeigneter als das Naphthalinroth, weil das Spectrum seines Fluorescenzlichts einen breiteren Bezirk umfasst, und daher bei Anwendung des am wenigsten brechbaren erregenden Lichts nach der brechbareren Seite hin beträchtlich über dieses hinausragt.

IV. Chamaeleinroth.

Von Herrn Dr. Victor Griessmayer, Privatdocent am Polytechnikum in München, erhielt ich zwei Substanzen, welche derselbe vor mehr als zehn Jahren im analytisch-chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule in Zürich durch Er-

hitzen von salzsaurem Anilin mit Azobenzol in zugeschmolzener Glasröhre dargestellt hatte, jedoch in Folge eines Unfalls in so geringer Menge, dass ihre elementare Zusammensetzung nicht sicher ermittelt werden konnte. Die eine Substanz besteht aus beinahe schwarzen, kupferroth glänzenden, krystallinischen Körnchen und löst sich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe, die andere, aus violettschwarzen Körnchen bestehend, löst sich in Alkohol und Aether mit schön violettrother Farbe. Nach Herrn Griessmayer's Ansicht ist der erstere Körper Azotri-phenylblau ($C_{18} H_{15} N_3$), der zweite Hydrazotriphenylroth ($C_{18} H_{17} N_3$). Da der blaue Körper durch Wasserstoffaufnahme in den rothen übergeht, und aus letzterem durch verschiedene chemische Agentien wieder anders gefärbte Substanzen abgeleitet werden können, so schlägt Herr Griessmayer für die Gruppe dieser Stoffe den Trivialnamen „Chamaelein“ vor; wir wollen demgemäß den ersten Körper Chamaleinblau, den letzteren Chamaleinroth nennen, und zunächst die optischen Eigenschaften des Chamaleinroths kennen lernen.

Das Absorptionsspectrum der ätherischen Lösung des Chamaleinroths zeigt bei mässiger Concentration drei dunkle Streifen im grünen Theile des Spectrums, den stärksten im Gelbgrün (Maximum bei 57), einen schwächeren im Grün bei E (Maximum bei 72) und einen noch schwächeren im Blaugrün vor F (Maximum bei 88); der erste Streifen ist nach der weniger brechbaren Seite hin von einem gleichmässig dunkeln schattenartigen Bande, welches etwas vor D beginnt, gesäumt. Bei wachsender Concentration verschmelzen die beiden ersten dunklen Streifen zu einem breiten schwarzen Band, zu welchem sich auch bald der dritte gesellt, so dass alsdann das Grün völlig ausgelöscht, und nur noch Roth, Blau und Violett übrig gelassen ist. In sehr concentrirter Lösung verschwinden auch die beiden letzteren Farben, und nur das Roth vor C wird durchgelassen.

Mit weissem Lichte erregt fluorescirt diese Flüssigkeit schön orangegelb, jedoch weder so lichtstark noch so gesättigt wie das Naphthalinroth. Lässt man die erregenden Strahlen durch ein blaues Glas gehen, so erscheint das Fluorescenzlicht lehm-gelb.

Im Spectrum, das mit Quarzapparaten auf die Flüssigkeit projicirt wird, beginnt die Fluorescenz etwas hinter C, etwa bei

40, und reicht ziemlich weit ins Ultraviolett; drei Maxima der Fluorescenz, den Absorptionsmaximas entsprechend, treten deutlich hervor, das stärkste hinter D, das nächsthelle zwischen E und b, das schwächste vor F. Etwa von b an zeigt die Fluorescenz einen schmutzig lehmfarbenen Farbenton, mit Ausnahme des Maximums vor F, welches wieder mit reinem Gelb aus dem schmutzig gefärbten Grunde hervortritt.

Das vollständige Spectrum des Fluorescenzlichts besteht aus zwei durch einen fast ganz dunkeln Zwischenraum (von 58 bis 63) getrennten Theilen. Der weitaus hellere erste Theil umfasst Roth, Orange, Gelb und Grüngelb, reicht von 30 bis 58, und ist durch ein dunkleres Band, welches von 43 bis 51 geht und bei 44 am dunkelsten ist, wieder in eine rothe und eine gelbe Partie geschieden; der weniger lichtstarke brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums beginnt bei 63, erstreckt sich durch Grün, Blau und Indigo etwa bis 120, und ist zwischen 70 und 90 am hellsten.

Diese beiden Theile des Fluorescenzspectrums verhalten sich dem erregenden Lichte gegenüber ganz verschieden; der zweite brechbarere Theil gehorcht nämlich der Stokes'schen Regel, der erstere weniger brechbare dagegen gehorcht ihr nicht.

Lässt man nämlich nach der bereits beschriebenen Methode die einzelnen homogenen Strahlen eines reinen lichtstarken Spectrums, von den brechbarsten angefangen, der Reihe nach einwirken, so beobachtet man, dass das Fluorescenzspectrum, so lange sich das erregende Licht im Bereiche seines zweiten Theiles bewegt, immer kürzer wird, und zwar so, dass das erregende Licht die obere scharf abgeschnittene Grenze des jeweiligen Fluorescenzspectrums bildet; das Fluorescenzlicht wird hier durch das erregende Licht gleichsam zurückgeschoben. Sobald aber das erregende homogene Licht in den Bereich des ersten Theils des Fluorescenzspectrums eintritt, hört das Zurückschieben auf; jeder homogene Strahl zwischen 41 und 58 erregt den ganzen ersten Theil des Fluorescenzspectrums von 30 bis 58.

V. Chamaeleinblau.

Die dunkelblaue Lösung zeigt drei Maxima der Absorption, ein starkes im Gelb bei 56, ein schwächeres im Roth bei 45, und ein noch schwächeres nur schwierig erkennbares im Grün vor E bei 69. Bei mittlerer Concentration erscheint der brechbarere Theil des Roth, das Orange, Gelb und Grün ausgelöscht, während das äusserste Roth einerseits und Blau und Violett anderseits fast unversehrt bleiben.

Die Flüssigkeit fluorescirt schwach mit schmutzig fleischröhlicher Farbe; das auf sie projicirte Spectrum zeigt im Blau, Violett und Ultraviolett sehr schwache Fluorescenz, erst vor F ist dieselbe mit röhlichbrauner Farbe deutlich; drei Maxima entsprechen denjenigen der Absorption: das erste (45) ist roth gefärbt, das zweite stärkste (56) orangeroth, das dritte (69) bräunlichgelb, auf röhlichbraunem Grunde.

Das vollständige durch weisses Sonnenlicht erregte Fluorescenzspectrum beginnt schwach bei 23, deutlich bei 30, und zerfällt in drei Theile, einen rothen, einen gelben, und einen aus Grün, Blau und Violett bestehenden, welche durch zwei dunklere Zwischenräume, deren Minima resp. bei 45 und 60 liegen, von einander getrennt sind. Die rothe Region ist am hellsten zwischen 35 und 42, die gelbe Region, von den dreien die lichtstärkste, ist sehr hell von 51 bis 57 und hat ihr Maximum bei 54; die dritte Region hat ihre hellste Stelle im Grün zwischen 70 und 76, und erstreckt sich ins Violett bis 150.

Die erste und dritte Region dieses Fluorescenzspectrums unterwerfen sich der Stokes'schen Regel, die mittlere Region aber nicht. Lässt man nämlich die reinen Spectralfarben, vom äussersten Violett angefangen, der Reihe nach einwirken, so wird die dritte Region zurückgeschoben, das Zurückweichen hört aber auf, sobald das erregende Licht in den Bereich der zweiten Region eintritt, denn jeder Strahl zwischen 60 und 45 erregt die beiden ersten Theile des Fluorescenzspectrums von 30 bis 57; vor 45 aber ist nur noch rothes Fluorescenzlicht wahrnehmbar, und hier beginnt das Zurückschieben wieder, indem jeder dieser rothen Strahlen nur denjenigen Theil des Fluorescenzspectrums hervorruft, der weniger brechbar ist als er selbst.

VI. Chamaeleingrün.

Durch Auflösen des festen Chamaeleinroths in verdünnter Schwefelsäure erhielt ich eine schön blaugrüne Flüssigkeit, welche prachtvoll karminroth fluorescirt. Neben dem Chlorophyll bis jetzt die einzige mir bekannte grüne Substanz mit rother Fluorescenz, übertrifft das Chamaeleingrün jenes an Schönheit und Leuchtkraft des Fluorescenzlichts, welches selbst in einer äusserst verdünnten beinahe wasserhellen Lösung noch mit auffallender Lichtstärke wahrgenommen wird.

Das Absorptionsspectrum ist ausgezeichnet durch drei dunkle Streifen, im Roth, im Gelb und im Grün, von denen der erste und weitaus kräftigste sein Maximum bei 39 hat, der zweite schwächere bei 52, der dritte noch schwächere bei 68; die Minima der Absorption zwischen diesen Streifen liegen etwa bei 47 und 62. Am schwächsten ist die Absorption im Grün und Blaugrün (Minimum zwischen 70 und 80), erhebt sich aber wieder gegen das violette Ende des Spectrums.

Entwirft man ein Sonnenspectrum auf der Flüssigkeit, so sieht man die Fluorescenz etwas hinter B beginnen; drei helle Streifen, den drei Absorptionsstreifen entsprechend, leuchten roth mit abnehmender Lichtstärke. Hinter dem dritten Streifen wird die Fluorescenz sehr schwach, auch ist sie hier nicht mehr roth, sondern grünlichgrau; sie wird alsdann, indem sie den grünlichgrauen Farbenton, jedoch immer mehr ins Graue ziehend, beibehält, im Blau wieder stärker, erreicht ein Maximum bei H, und erstreckt sich noch weit ins Ultraviolett.

Das vollständige Spectrum des mit weissem Sonnenlicht erregten Fluorescenzlichts besteht aus zwei Theilen, welche durch einen von 42 bis 49 reichenden fast vollkommen dunklen Zwischenraum von einander getrennt sind; der erste rothe Theil, von 28 bis 42, ist weitaus der hellste und hat sein Maximum etwa bei 37; der zweite viel lichtschwächere Theil erstreckt sich von 49 bis ans violette Ende (165) und zeigt von 55 bis 90 seine grösste und auf dieser ganzen Strecke ziemlich gleichmässige Lichtstärke. Erregt man mit Licht, welches durch ein rothes Glas gegangen ist, so erhält man blos den ersten rothen Theil des Fluorescenzspectrums, während der zweite gänzlich fehlt. Bei Anwendung eines blauen Kobaltglasses dagegen erscheint das Fluorescenzlicht nicht mehr roth, sondern schmutzig braun-gelb; sein Spectrum besteht zwar jetzt aus jenen nämlichen

beiden Theilen, aber der zweite aus Gelb, Grün, Blau und Violett bestehende ist nun lichtstärker als der rothe.

Die Untersuchung mit den einzelnen Spectralfarben ergab, dass der zweite Theil des Fluorescenzspectrums durch das erregende Licht zurückgeschoben wird, der erste dagegen nicht. Jeder rothe Strahl zwischen 30 und 42 erregt nämlich den ganzen rothen Theil des Fluorescenzspectrums von 30 bis 42.

Fassen wir schliesslich die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen zusammen, so gelangen wir zu folgenden Sätzen:

1) Es gibt zwei Arten von Fluorescenz.

Bei der ersten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl, der vermöge seiner Brechbarkeit innerhalb die Grenzen des Fluorescenzspectrums oder eines bestimmten Gebietes desselben fällt, nicht bloss Strahlen von grösserer und gleichgrosser, sondern auch solche von kürzerer Wellenlänge hervor, und zwar letztere soweit sie dem betreffenden Gebiete angehören.

Bei der zweiten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervor, welche eine grössere oder mindestens gleich grosse Wellenlänge besitzen als er selbst.

2) Es gibt Körper, welchen nur die erste Art der Fluorescenz eigen ist; bei ihnen wird durch jeden erregungsfähigen homogenen Lichtstrahl stets das ganze Fluorescenzspectrum wachgerufen. Dieselben sind demnach der Stokes'schen Regel nicht unterworfen. Dahin gehören das Naphthalinroth, das Chlorophyll und das Eosin.

3) Es gibt Körper, welche nur die zweite Art der Fluorescenz besitzen, und welche demnach in der ganzen Ausdehnung ihres Fluorescenzspectrums der Stokes'schen Regel gehorchen. Hierher scheint die Mehrzahl der bisher untersuchten fluorescirenden Substanzen gezählt werden zu müssen.

4) Es gibt Körper, welche beide Arten von Fluorescenz besitzen, so dass einem gewissen Gebiete

ihres Fluorescenzspectrums die erste Art, den übrigen Theilen die zweite Art der Fluorescenz eigen ist. Dieselben gehorchen also nur theilweise der Stokes'schen Regel. Dahin gehört das Chamaeleinroth, das Chamaeleinblau und das Chamaeleingrün.

Herr Professor Hilger

legte der Gesellschaft die folgende, in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit vor:

Ueber Cyclamin, Primulin und Primulacampher
von Dr. L. Mutschler.

Einleitung.

Die Knolle von *Cyclamen europaeum*, Primulaceae, wurde zuerst im Jahre 1830 von Saladin näher auf ihre chemischen Bestandtheile untersucht.

Saladin¹⁾ zog das wässerige Extract der Knollen mit Alcohol aus, und überliess das alcoholische Filtrat der freiwilligen Verdunstung, wobei sich dann kleine, weisse, spitzig zulaufende Punkte abschieden, die einen bittern, scharfen, besonders den Schlund in hohem Grade reizenden Geschmack besassen. Diese Krystalle reagirten neutral, die alcoholische Lösung derselben wurde durch Wasser und Aether stark getrübt, ebenso durch Galläpfeläufguss.

Von Wasser bedürfen diese Krystalle 500 Theile zur Lösung; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie röthlich gefärbt, durch Salpetersäure in Oxalsäure umgewandelt. Salzsäure war ohne Einwirkung auf dieselben.

Saladin gibt diesen Krystallen den Namen Arthanitin, herrührend von dem älteren Namen Rad. Arthanitae für Rad. *Cyclaminis*. In den Blättern von *Cyclamen europaeum* fand Saladin kein Arthanitin. Ferner hat Saladin noch in der Wurzel von *Primula veris*, *Anagallis arvensis* und *Limosella aquatica* kleine Mengen von Arthanitin entdeckt.

Aus der Wurzel von *Primula veris* stellte dieser Forscher noch ein »halbconcretes« gelbliches, fenchelartig riechendes, ätherisches Oel dar, das in der Wurzel von *Anagallis* und *Limosella* nicht enthalten war.

Zu derselben Zeit etwa wie Saladin unterwarfen anch

1) Journal de Chimie médic. VI. p. 417.

Buchner und Herberger¹⁾ die Knolle von *Cyclamen europaeum* einer chemischen Untersuchung.

Buchner und Herberger stellten das Cyclamin auf andere Weise als Saladin dar, sie extrahirten die frischen, zerquetschten Knollen mit 70% Alcohol, dampften die so erhaltenen Tincturen zur Trockene ein und digerirten das trockene Pulver mit Aether, wodurch sie demselben eine geringe Menge einer wachsartigen Materie entzogen. Den Rückstand von der Behandlung mit Aether liessen sie 24 Stunden lang mit kaltem, destillirtem Wasser stehen, wodurch sie ihn von Bitterstoff, Schleim und Salzen trennten, und lösten alsdann die nun zurückgebliebene, brennend scharf schmeckende Substanz in kochendem Wasser auf. Diese wässrige Lösung wurde nun abermals zur Extractconsistenz abgedampft, das Extract mit absolutem Alcohol digerirt, und diese alcoholische Lösung langsam verdunstet, wobei sich nun hellgelbliche, mitunter ganz weisse, crystallinische Punkte absetzten, die durch wiederholtes Lösen in Alcohol und Digeriren mit gereinigter Thierkohle vollständig weiss erhalten wurden.

Buchner und Herberger bezeichnen diese Substanz nicht als bitter, wie Saladin angiebt, aber als äusserst scharf und kratzend schmeckend, auch soll concentrirte Schwefelsäure sie erst bei gelindem Erwärmern violettröth färben, nicht schon in der Kälte.

Da die Knollen von *Cyclamen europaeum* beim Trocknen ihren scharfen Geschmack grösstenteils verlieren, so vermuteten Buchner und Herberger, dass das Cyclamin flüchtig sei; sie erwärmen nun eine kleine Menge in einem Glasröhrrchen, wobei sich die Substanz schwärzte und säuerlich reagirende Dämpfe auftraten, die von einem nicht unangenehmen Geruch begleitet waren; später trat dann brenzlicher Geruch ein und zuletzt Verkohlung, sublimirt war Nichts dabei. Ferner geben sie an, dass bei einer an den Kochpunkt des Wassers grenzenden Temperatur sich sowohl das trockene Pulver, als auch seine wässrige, wie alcoholische Lösung fast gänzlich zersetze, und soll diese Eigenschaft die Ursache des milderen Geschmackes und der geringeren Wirksamkeit der getrockneten Knolle sein.

1) Repert. für Pharmacie XXXVII. p. 36.

Wegen oben beschriebener Eigenschaften wurde das Cyclamin von Buchner in die Reihe der Subalkaloide, und in die Unterabtheilung der nicht gefärbten, fixen Subalkaloide gebracht.

Ausführlicher als die früheren Bearbeiter hat de Luca¹⁾ das Cyclamin untersucht.

De Luca stellte das Cyclamin dar, indem er die Cyclamenknollen viermal mit 75% Weingeist an einem dunklen Orte von mittlerer Temperatur im Ganzen etwa 9 Wochen lang digerirte, dann aus den erhaltenen Tinkturen den Weingeist abdestillirte, den Rückstand zur Trockne verdampfte, dann mit kaltem, rectificirtem Alcohol extrahirte und diese Lösung im Keller freiwillig verdunsten liess, wobei er das Cyclamin als amorphe weisse Substanz in Form kleiner Anhäufungen erhielt.

De Luca beschreibt sein Cyclamin als weissen, amorphen, geruchlosen, scharf schmeckenden Körper, der neutral reagirt, hygroscopisch ist und sich, dem directen Lichte ausgesetzt, braun färbt. Das Cyclamin löst sich nach ihm leicht in Wasser, ebenso auch ohne Zersetzung in Glycerin, absolutem Alcohol, Holzgeist und Alkalien. Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln und besitzt die eigenthümliche Eigenschaft bei 60—75° wie Eiweiss zu coaguliren; ferner soll sie die Ebene des polarisirten Lichtstrahls schwach nach links ablenken. Synaptase, nicht aber Bierhefe, spalte das Cyclamin unter Bildung von Glycose, ebenso werde es durch Salzsäure gespalten, concentrirte Schwefelsäure färbe es violettroth, auf Zusatz von viel Wasser verschwinde die Färbung unter Bildung eines weissen Niederschlages, Salpetersäure wirke schon in der Kälte darauf ein unter Entstehung saurer Verbindungen. Mit schmelzendem Actzkali bilde sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas eine eigenthümliche in Wasser schwer lösliche Säure.

Bei der Analyse des Cyclamins erhielt de Luca:

| I. | II. |
|-----------|-----------|
| C = 54,55 | C = 54,54 |
| H = 9,11 | H = 9,12 |
| O = 36,34 | O = 36,34 |

was einer Zusammensetzung von C_2H_4O entsprechen würde.

1) Compt. rend. XLIV. p. 723. XLVIII. p. 295 u. 328. N. Repert. für Pharm. v. Buchn. VI. 326. 384. VIII. 58.

Th. W. C. Martius¹⁾ gibt im Repertorium für Pharmacie verschiedene Vorschriften zur Darstellung des Cyclamins an und hält für die Beste folgende: Man mische 6 Pfund im Herbst gesammelter, gut getrockneter und zu einem Pulver zerstossener Cyclamenknollen mit 2 Pfund Thierkohle, übergiesse sie mit 15 Maass Alcohol von 36° B. in einer Blase und koch sie nach 24 stündiger Digestion dreimal aus unter jedesmaligem Zurückgiessen des überdestillirten Alcohols. Der Pressrückstand werde noch einmal mit 9 Maass Alcohol wie das erstemal behandelt, dann die Auszüge gemischt, filtrirt, bis auf 6 Maass abdestillirt und diese dann in einer Glasflasche der Ruhe überlassen. Nach sechs bis acht Wochen wird die Flüssigkeit filtrirt, und das auf dem Filter Bleibende so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis derselbe wasserhell abläuft. Das Filtrat und der zum Abwaschen benützte Alcohol wird bis auf 2 Maass abdestillirt und der Rückstand wieder 14 Tage lang der Ruhe überlassen, wodurch noch eine kleine Quantität von Cyclamin gewonnen wird. Sämmtliches so erhaltenes und mit kaltem Alcohol gewaschenes Cyclamin wird mit 6 Unzen Thierkohle gemengt, in 60 Unzen kochendem Alcohol gelöst und heiss filtrirt; das aus dieser Flüssigkeit sich ausscheidende Cyclamin wird am anderen Tage auf einem Filter gesammelt, mit Alcohol gewaschen und bei geringer Wärme getrocknet.

Martius sagt von seinem Cyclamin: Das so erhaltene Produkt ist blendend weiss, besteht aus unregelmässigen Körnern und ist nicht crystallisirbar. Dasselbe ist in Alcohol sowie in Wasser löslich, die wässrige Lösung zeigt starke Fluorescenz und coagulirt beim Kochen wie Eiweisslösung; in Aether, Chloroform und Glycerin ist es unlöslich. Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd fällen die Cyclaminlösung weiss, ebenso salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd.

Kocht man Cyclamin mit verdünnten Säuren, so wird ein weisskörniger Niederschlag gebildet, in Lösung befindet sich Traubenzucker, der weisse Niederschlag ist in Aether und Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alcohol.

1) N. Repert. f. Pharm. Bd. VIII. p. 388.

Ausführlicher als die seitherigen Bearbeiter hat A. Klinger¹⁾ das Cyclamin untersucht. Das ihm zu Gebot stehende Cyclamin war von Professor Th. Martius selbst dargestellt worden. Er beschreibt dieses Cyclamin als blendend weiss, scharf und kratzend schmeckend, nicht crystallinisch, selbst nicht unter dem Mikroskop; löslich in 50—60 Theilen kaltem Wasser, gebe es mit concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Farbe, die durch viel Wasser unter Abscheidung eines flockigen, weissen Körpers wieder verschwinde. In den übrigen Eigenschaften stimmt sein Cyclamin mit den von Martius angegebenen überein.

Bei 110° getrocknet, verliere das Cyclamin 4,92% Wasser.

Die Elementaranalyse ergab ihm ein Mittel:

$$\text{C} = 55,40$$

$$\text{H} = 7,99$$

$$\text{O} = 36,61$$

$$100,00$$

und berechnet er aus dieser Zusammensetzung die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$.

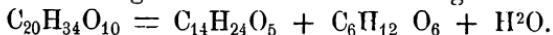
Klinger hat das Cyclamin durch verdünnte Schwefelsäure gespalten, auch den dabei sich bildenden Zucker und das Spaltungsproduct quantitativ bestimmt, und 20,07% Zucker und 65,38% (64,38% ist in der betreffenden Abhandlung ein Druckfehler) Spaltungsproduct gefunden, während er aus der Zusammensetzung des Spaltungsproductes 37,33% Zucker und 62,67% Spaltungskörper berechnet und dann annimmt, dass die geringe Menge des gefundenen Zuckers davon herrühren möge, dass sich bei der Spaltung ein Zucker gebildet habe, der die End-reaction verzögere und dadurch den Gehalt der Lösung an Traubenzucker herabdrücken müsse. Aus den durch die Rechnung sich ergebenden Zahlen für Spaltungsproduct und Zucker berechnet Klinger die Kohlenstoffmengen und erhält für Spaltungsproduct 38,62% C., für Zucker 16,62% C.; die Summe beträgt 55,24% C., die Berechnung verlangt 55,30%.

1) Mittheilungen der physik.-medic. Societät zu Erlangen Bd. II. p. 28.

Dem Spaltungskörper gibt Klinger den Namen Cyclamiretin. Bei der Analyse dieses Körpers erhielt er im Mittel:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 61,63 \\ \text{H} = 8,83 \\ \text{O} = 29,54 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

woraus er die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$ berechnet und die Spaltung des Cyclamins durch folgende chemische Gleichung ausdrückt:



Von den Eigenschaften des Cyclamiretins sagt Klinger, dass es ein geruch- und geschmackloses, in Wasser und Aether unlösliches, in Alcohol leicht lösliches, amorphes, weisses Pulver sei, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe auflöse. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclamiretin gibt Klinger einmal an: Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht löse das Cyclamiretin allmälig auf, beim Erwärmen färbe sich die Lösung gelblich; später sagt er: Lässt man auf Cyclamiretin Salpetersäuremonohydrat einwirken, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Reaction das Cyclamiretin löst sich unter reicher Entwicklung von NO_2 -dämpfen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclamiretin will Klinger zwei Säuren erhalten haben, die eine, indem er die concentrirte Salpetersäurelösung mit Wasser versetzt, wobei sich ein in Alcohol und Aether löslicher Körper abschied, der keine deutliche Krystallisation zeigte und sich nach der Laissaigne-schen Methode geprüft als stickstoffhaltig erwies; die andere, indem er das mit Wasser versetzte Filtrat zur Trockene verdampfte, wodurch er einen gelb gefärbten Rückstand erhielt, der sich ebenfalls in Alcohol löste und dabei eine gelbliche Lösung gab, aus der sich nach längerem Stehen, nachdem die Masse extractartig geworden war, wenige farblose Krystalle abschieden, von denen die einen Prismen, die anderen rhombische Tafeln gewesen seien. Die Prismen seien Oxalsäure, die rhombischen Tafeln lösen sich in Aether und schmelzen bei 80° zu einer ölichen Flüssigkeit. Näher hat Klinger diese Säuren nicht untersucht.

Im Jahre 1836 hat Hünefeld¹⁾ die Bestandtheile der Wurzel von Primula veris einer Untersuchung unterworfen und

1) Journal f. pract. Chemie Bd. VII. p. 57. Bd. XVI. p. 111.

spricht in seiner Abhandlung über diese Arbeit von einem Primelstearopten, einem Primulin und einem Primelkratzstoff. Das Primulastearopten, oder den Primulacaniphor, wie ihn Hünefeld nachher nennt, stellt er dar, indem er über frischen Wurzeln von *Primula veris* Wasser abdestillirt, wobei sich dann aus dem milchigen Destillat nach längerem Stehen weisse Nadeln absetzten, welche einen alliös-fenchelartigen Geruch besassen und durch Eisenoxyduloxysalze roth gefärbt wurden.

Die auf Stearopten benützten Wurzeln wurden dann mit Brennspiritus heiss extrahirt, das Filtrat concentrirt und stehen gelassen, wobei es sich in eine schmierige, crystallinische Masse verwandelte; letztere wurde nun vollends zur Trockene gebracht, in Alcohol von 90% aufgenommen, durch Thierkohle entfärbt und in der Kälte über Chlorcalcium allmälig verdampft. Bei der Concentration dieser alcoholischen Lösung schieden sich nun schmutzig-weiße, körnig krystallinische Theilchen ab, die durch einen Zusatz von Aether zu der Lösung noch reichlicher zur Ausscheidung gebracht werden konnten.

Diesen so gewonnenen Körper nennt Hünefeld Primulin, und beschreibt dasselbe als geruch-, geschmack- und farblos, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alcohol, wenig in absolutem Alcohol und gar nicht in Aether.

Ausserdem kennt Hünefeld noch den Primelkratzstoff, den er zwar nicht rein dargestellt hat, und von dem er nur sagt, dass er äusserst scharf und kratzend schmeckt, dem Primulin sehr hartnäckig anhänge und nur schwer von demselben zu trennen sei.

Ich habe schon oben bemerkt, dass Saladin das Cyclamin auch in der Wurzel von *Primula veris* gefunden habe, Hünefeld kritisiert die Arbeit Saladin's nun mit folgenden Worten:

»Wie man sieht, sind diese Eigenschaften, — wie sie Saladin von dem Cyclamin beschreibt, — mit denen des von mir aus der Primulawurzel geschiedenen Stoffes unverträglich, und bleibt mir, der ich meiner Untersuchung alle Aufmerksamkeit gewidmet habe, nur übrig, anzunehmen, dass Saladin das Arthanitin in der Primulawurzel nur obenhin verfolgt habe, wie es auch seine Notiz über den Fenchelgeruch der Primulawurzel anzudeuten scheint, und ich bemerke auf den Grund meiner Versuche, dass Arthanitin oder Cyclamin, dessen Reindarstellung dem Genannten noch nicht ganz gelungen sein dürfte, nicht in

der Primulawurzel ist, sondern dass diese einen eigenthümlichen, indifferenten, krystallisirbaren Stoff enthält, den ich Primulin nenne, ausserdem einen scharfen, kratzenden Bitterstoff, sowie Pflanzenschleim, Gummi und einige andere gewöhnlich und allgemein verbreitete Pflanzenstoffe enthält. Würde auch späterhin nachgewiesen, dass das reine Cyclamin mit dem Primulin identisch wäre, so wäre es doch, der Bezeichnung Primulaceen gegenüber, passender, Primulin zu sagen.«

In den Stengeln und Blättern von *Primula veris* fand Hünefeld keine Spur von Primulin und Primulakratzstoff.

In Gmelin's Handbuch Bd. VII. p. 786, sagt Gmelin, dass er geneigt sei, diesen von Hünefeld für Primulin beschriebenen Stoff für Mannit zu halten, scheint aber, da er diesen seinen Ausspruch durch Nichts zu rechtfertigen sucht, keine weiteren Versuche mit der Primulawurzel angestellt zu haben und die Identität des Hünefeld'schen Primulins mit Mannit nur aus den von Hünefeld für Primulin gegebenen Eigenschaften zu schliessen.

Aus der hier mitgetheilten Literatur lässt sich ersehen, welch' verschiedene, sich theils widersprechende Angaben sowohl über Cyclamin als auch über Primulin vorliegen, und schien es mir aus diesem Grunde nicht überflüssig, das Cyclamin und Primulin nochmals einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate ich in Nachstehendem zunächst folgen lasse.

Cyclamin.

I. Darstellung und Eigenschaften.

Das mir zu meiner Untersuchung zu Gebot stehende Cyclamin verdanke ich zum weitaus grössten Theil der Güte des Herrn Professor Dr. A. Hilger, dem ich auch an dieser Stelle, sowohl hiefür, als auch für seine mir während meiner Arbeit erwiesene Theilnahme und Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen, mich gedrungen fühle.

Dieses Cyclamin, chemisch rein, wurde seiner Zeit von Prof. Th. Martius selbst dargestellt; einen anderen kleineren Theil bereitete ich mir selbst aus 3 Pfund trockener Rad. Cyclaminis, die ich von Louis Duvernoy in Stuttgart, aus der Schweiz kommend, bezogen hatte. Die Darstellungsweise des

Cyclamins war folgende: Die gut getrockneten und äusserst scharf schmeckenden Knollen wurden gröslich zerstossen, zweimal mit 65—70% Alcohol ausgekocht, noch heiss gepresst und das Ausgepresste im Keller der Ruhe überlassen. Der Rückstand von dieser zweimaligen Behandlung schmeckte nur noch wenig bitter und wurde unberücksichtigt gelassen.

Aus den alcoholischen Auszügen hatte sich nach etwa acht Tagen eine ziemliche Menge von gelblich weissem, körnigem Cyclamin abgeschieden, die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und durch Concentration noch weiteres Cyclamin daraus gewonnen.

Das auf diese Weise erhaltene, bräunlich gefärbte Cyclamin wurde nun mit frisch ausgeglühter Thierkohle gemischt, in wenig kochendem Alcohol von 90% gelöst, einige Zeit digerirt und kochend heiss abfiltrirt. Das Filtrat, welches noch einen schwachen Stich ins Gelbliche besass, schied fast alles Cyclamin in blendend weissen Krystallkörnern ab, welche auf einem Filter gesammelt, mit einer Mischung von Alcohol und Aether gewaschen und bei gelinder Temperatur getrocknet wurden. Beim Trocknen des Cyclamins ist einige Vorsicht anzuwenden und darf die Temperatur 30 35° nicht übersteigen, indem sich sonst die ganze Masse, namentlich wenn sie etwas wasserhaltig ist, kleisterartig zusammenballt, und beim Austrocknen dann eine durchscheinende, spröde, gummiartige Masse bildet.

Die früheren Bearbeiter des Cyclamins beschreiben dasselbe als krystallinisch, während es die späteren, de Luca und Klinger als amorph bezeichnen und Martius sagt, dass es ihm trotz wiederholter Versuche nicht gelungen sei, dasselbe krystallinisch zu erhalten.

Ich machte es mir nun vor Allem zur Aufgabe, das Cyclamin, wenn irgend möglich, krystallinisch zu erhalten, und habe verschiedene und öfters wiederholte Versuche zu diesem Zwecke angestellt. Ich liess dasselbe aus seinen verschiedenen Lösungsmitteln sich abscheiden und erhielt dabei auch in einigen Fällen ganz kleine mikroskopische Krystallnadeln und zwar

1) als ich die Lösung in absolutem Alcohol bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überliess,

2) als ich die alcoholische Lösung vorsichtig mit Aether übergoss und sich die Flüssigkeiten durch Diffusion mischen liess und

3.) die schönsten und deutlichsten Krystalle, als ich eine gesättigte, kochende alcoholische Lösung erkalten liess.

Aus diesem Verhalten sollte man vermuthen, dass es leicht sei, das Cyclamin krystallinisch zu erhalten und doch war ich, obgleich ich den letzteren Versuch mehrere male anstellte, nur einmal so glücklich, wirkliche Krystalle zu erhalten. Vollständig amorphe Massen bekam ich zwar in den anderen Fällen auch nicht, denn das ausgeschiedene Cyclamin bestand unter dem Mikroskop aus ziemlich grossen runden Kugeln, die aber nicht als Krystalle angesehen werden konnten.

Die Krystalle des Cyclamins sind äusserst feine, mikroskopische Nadeln, die sich warzenförmig, hie und da aber auch strahlenförmig um einen Punkt gruppiren und häufig so dicht neben und über einander stehen, dass sie nur bei sehr genauer Einstellung des Mikroskopes als solche erkannt werden, ausserdem sind diese Krystalle auch ungemein leicht verwitterbar, sie verwittern schon nach wenigen Minuten beim Liegen an der Luft, und sieht man dann unter dem Mikroskop, wenn der Alcohol von dem Object verdunstet ist, keine Krystalle mehr, sondern statt derselben die oben beschriebenen, durchscheinenden Kugeln.

Was die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenchaften des Cyclamins anbelangt, sowohl desjenigen, das Martinus früher dargestellt hatte, als auch desjenigen, das ich mir selbst bereitete, so wären dieselben, wie folgt, festzustellen.

Das Cyclamin fällt aus heißen alcoholischen Lösungen beim Erkalten als blendend weisses Pulver heraus, welches unter dem Mikroskop aus rundlichen Kugeln besteht, unter günstigen Umständen kann es auch in Körnern erhalten werden, die aus einem Haufwerk von Krystallnadeln bestehen.

Aus wässriger heißer Lösung kann es nicht als Pulver erhalten werden und gesteht eine heiße, concentrirte wässrige Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte, welche beim weiteren Eintrocknen bei einer Temperatur von 50—60° dünnflüssiger wird und zuletzt zu einer gelblichen, durchscheinenden, spröden Masse eintrocknet, die beim Zerreiben ein vollständig weisses Pulver liefert.

Das Cyclamin ist hygroskopisch und bildet mit wenig Wasser befeuchtet, eine kleisterartige Masse, die mit etwas mehr Wasser übergossen, sich namentlich beim Erwärmen leicht löst.

In verdünntem Alcohol löst sich Cyclamin sehr leicht und in reichlichster Menge auf.

Absoluter Alcohol löst das Cyclamin bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, 1 Theil Cyclamin bedarf bei 15° 71 Theile 96% Alcohols zur Lösung.

Ferner ist noch das Cyclamin mehr oder weniger löslich in Methylalcohol, Amylalcohol, Essigäther und Glycerin, unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther.

Das Cyclamin besitzt keinen Geruch, schmeckt aber äusserst scharf und kratzend, sein Staub erregt heftiges Niesen, eine Eigenschaft, von der Bearbeiter, welche namentlich die physiologischen Eigenschaften des Cyclamins untersuchten, wie Bernard und de Luca¹⁾, Schroff²⁾, Gerlach³⁾ nicht sprechen; es wäre jedoch leicht möglich, dass diesen Forschern dieses Verhalten des Cyclamins entgehen musste, weil dieselben ihre Versuche in der Regel mit dem aus den Knollen gepressten Saft oder mit schon in Lösung befindlichem Cyclamin anstellten.

Wird Cyclamin längere Zeit, 4—6 St. lang, auf $105-110^{\circ}$ erhitzt, so nimmt es einen schwachen Stich in's Gelbliche an, bei $195-200^{\circ}$ färbt es sich braun und schmilzt bei 236° .

Die wässrige Lösung des Cyclamins ist opalisirend, coagulirte aber nicht beim Kochen wie de Luca, Martius und Klinger angeben, beim Schütteln schäumt sie wie Seifenwasser. Eine Drehung des polarisierten Lichtstrahls nach links, welche de Luca beobachtet haben will, konnte ich bei reiner Cyclaminlösung nicht bemerken, auch bräunte sich dasselbe nicht, wenn es längere Zeit den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde.

Durch neutrales und basisch essigsaurer Bleioxyd, durch salpetersaures Silber und schwefelsaures Kupfer, wie Martins angiebt, konnte ich in Cyclaminlösungen keine Fällungen erhalten, durch schwefelsaures Kupfer wird das Cyclamin nur dann gefällt, wenn die Lösung durch Ammoniak oder Kalhydrat alkalisch gemacht wird, und entsteht auch aus diesem Grunde mit Fehling'scher Lösung ein bläulich weißer Niederschlag, Kupfer wird aber dabei nicht reducirt, selbst nicht nach längerem Kochen.

1) N. Repert. f. Pharm. Bd. VI. p. 326. 388.

2) N. Repert. f. Pharm. Bd. VIII. p. 454.

3) Wissenschaftliche Mittheil. d. physik. medic. Societät zu Erlangen. Bd. II. p. 36

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cyclamin auf und färbt sich dabei dunkelroth, mit viel Wasser verdünnt, verschwindet die Färbung theilweise und es entsteht ein weisslicher Niederschlag von Cyclamiretin. —

II. Elementarzusammensetzung.

Bevor ich zu einer quantitativen Verbrennung des Cyclamins schritt, suchte ich den Wassergehalt desselben zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde crystallisiertes Cyclamin vier Tage lang unter eine Glocke neben concentrirte Schwefelsäure gestellt und dieses Pulver dann bei 100° getrocknet, wodurch es 1,2% Wasser verlor und dann beim weiteren Austrocknen bei 150° noch 1,6% Wasser abgab, im Ganzen also einen Verlust von 2,8% erlitt. Bei einer anderen Bestimmung des Wassergehaltes, bei welcher ich nicht zuvor über Schwefelsäure getrocknetes Cyclamin, sondern lufttrockene Substanz verwandte betrug der Verlust 3,1% Wasser.

Zur Elementaranalyse wurde schneeweisces Cyclamin verwandt, das sich aus heisser alcoholischer Lösung krystallinisch abgeschieden hatte, dasselbe wurde dann bei 90 – 95° getrocknet und die Verbrennung im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd und unter Durchleiten eines Stromes Sauerstoffgas ausgeführt.

Die Resultate waren folgende:

| | | | | | | | | |
|--------------|---|--------|------------------|---|--------|---|---|--------|
| 0,1264 Sbst. | = | 0,2585 | CO ² | = | 0,0705 | C | = | 55,77% |
| | = | 0,093 | H ² O | = | 0,0102 | H | = | 8,06% |
| 0,2465 Sbst. | = | 0,5028 | CO ² | = | 0,1371 | C | = | 55,62% |
| | = | 0,1735 | H ² O | = | 0,0192 | H | = | 7,78% |
| 0,2325 Sbst. | = | 0,4697 | CO ² | = | 0,1281 | C | = | 55,09% |
| | = | 0,1621 | H ² O | = | 0,0180 | H | = | 7,74% |
| 0,229 Sbst. | = | 0,465 | CO ² | = | 0,177 | C | = | 55,46% |
| | = | 0,1619 | H ² O | = | 0,0179 | H | = | 7,81% |
| 0,2077 Sbst. | = | — | CO ² | = | — | C | = | — |
| | = | 0,1447 | H ² O | = | 0,0161 | H | = | 7,75% |

Die Mittelzahl aus diesen Analysen wäre:

$$\begin{array}{rcl} C & = & 55,49 \\ H & = & 7,83 \\ O & = & 36,68 \\ \hline & & 100,00 \end{array}$$

und liesse sich aus dieser Zusammensetzung die Formel $C_{20}H_{34}O_{10}$ ableiten:

| | | <u>berechnet</u> | | <u>im Mittel ge- funden</u> |
|--------|-----|------------------|---|---------------------------------|
| C 20 = | 240 | = 55,30 | = | 55,49 |
| H 34 = | 84 | = 7,83 | = | 7,83 |
| O 10 = | 160 | = 36,87 | = | 36,68 |
| | 434 | 100,00 | | 100,00 |

Die von mir für Cyclamin gegebene Formel $C_{20}H_{34}O_{10}$ stimmt mit der von Klinger gegebenen überein.

III. Spaltungen des Cyclamins.

De Luca war der erste, der das Cyclamin als Glycosid erkannt hatte, und nachwies, dass dasselbe bei Einwirkung verschiedener Agentien in einen Spaltungskörper und in Glycose umgesetzt werde. Zunächst versuchte ich, die Agentien festzustellen, welche im Stande seien die Spaltung des Cyclamins zu veranlassen. —

Ueber Schwefelsäure getrocknetes Cyclamin wurde längere Zeit, drei Wochen lang, den Tag über auf eine Temperatur von 90—95° erwärmt, ohne dass nach dieser Zeit Fehling'sche Lösung reducirt worden wäre.

Cyclamin wurde in wässriger Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers ebenfalls auf 90—95° erwärmt; nach drei Wochen wurde Fehling'sche Lösung reducirt, noch rascher ging die Spaltung vor sich, wenn die Lösung einigemale zur Trockene verdampft wurde.

Wässrige Cyclaminlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 90—95° erhitzt, war nach drei Wochen reichlich zersetzt.

Cyclamin wurde bei 150° zwei Stunden lang erhitzt, um alles Wasser auszutreiben und dann 14 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr Tag und Nacht auf 100° erhitzt; nach dieser Zeit wurde Fehling'sche Lösung reducirt. Das Cyclamin war beim Einfüllen in die Röhre noch weiss, färbte sich aber im zugeschmolzenen Rohr bei angegebener Temperatur schon nach wenigen Tagen gelb bis braun.

Cyclamin wurde in wässriger Lösung in einem Glase bei Zutritt der Luft, aber vor Staub etc. möglichst geschützt, den

directen Sonnenstrahlen ausgesetzt; nachdem 14 Tage das Sonnenlicht eingewirkt hatte, reducirte auch diese Lösung Fehling'sche Flüssigkeit.

Eine Lösung von Cyclamin wurde auch bei beschränktem Tageslicht 10 Wochen lang stehen gelassen, nach welcher Zeit sie Fehling'sche Lösung nicht reducirte, während eine andere Lösung, die 10 Wochen lang an einem ziemlich hellen Orte stand, zu welchem hie und da auch directe Sonnenstrahlen gelangen konnten, schwach reducirte; eine andere Lösung, welche an einem ganz finstern Orte stand, reducirte nicht.

Vollständig waren diese Spaltungen nicht, und war überall nur ganz wenig Zucker gebildet worden.

Durch Emulsin wird Cyclaminlösung bei einer Temperatur von 30 - 35° ziemlich rasch und vollständig gespalten, ebenso auch entgegen der Angabe de Luca's, wenn auch weniger vollständig, durch Bierhefe.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure spaltet sich das Cyclamin ziemlich leicht unter Abscheidung eines voluminösen, weissen Niederschlages, des Cyclamiretin's und unter Bildung von Zucker. —

Um die näheren Eigenschaften des bei der Spaltung des Cyclamins gebildeten Zuckers zu studieren, kochte ich Cyclamin drei Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte den Niederschlag ab, neutralisirte die Schwefelsäure durch kohlsauren Kalk und dampfte die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ab; ich erhielt auf diese Weise eine gelbliche Flüssigkeit, in der noch eine Menge schwefelsaurer Kalk suspendirt enthalten war; um nun aus dieser Flüssigkeit den Zucker rein zu erhalten, vermischt ich den Syrup mit gereinigter Thierkohle und extrahirte dann warm mit Alcohol; das alcoholische Filtrat war nur wenig gelblich gefärbt. Der Alcohol wurde verdunstet und der zurückbleibende Syrup längere Zeit über Schwefelsäure unter der Lüftpumpe sich selbst überlassen. In Krystallen konnte ich diesen Zucker aber nicht erhalten, sondern nur als einen süßlich schmeckenden, gelblich gefärbten Syrup, der Kupferlösung energetisch reducirte, den polarisierten Lichtstrahl nach rechts drehte und mit Hefe in Berührung gebracht, in kürzester Zeit Kohlensäure entwickelte, sich also als Traubenzucker kennzeichnete.

IV. Spaltungskörper des Cyclamins.

Um den beim Kochen des Cyclamins mit verdünnten Säuren sich abspaltenden Körper näher zu untersuchen, kochte ich Cyclamin drei Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte ab, wusch den Rückstand so lange mit kochendem Wasser aus, als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirte und kochte dann ersteren, um ganz sicher zu sein, dass kein unzersetzes Cyclamin mehr vorhanden sei, nochmals eine halbe Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure, erhielt aber im Filtrat wieder auf's Neue Zuckerreaction.

Um eine vollständige Spaltung zu bewerkstelligen, stellte ich verschiedene Versuche an, wobei ich mit der Concentration der Schwefelsäure und der Dauer des Kochens immer höher und höher stieg, bis ich endlich bei einer Concentration von 1 Theil conc. englischer Schwefelsäure und 7 Theilen Wasser erst nach 28 — 30 stündigem Kochen eine vollständige Spaltung bewerkstelligen konnte. Die Spaltung auf diese Art ist aber mit verschiedenen Unannehmlichkeiten verknüpft; denn durch das Verdampfen und Concentriren der Flüssigkeit am oberen Rande der Schale, in welcher das Kochen vorgenommen wurde, wurde stets das Product theilweise zerstört und verkohlt, und war die Ausbeute nicht nur eine äusserst geringe, sondern das Cyclamiretin war auch statt weiss, ganz braun gefärbt, musste demnach mit Thierkohle vorerst wieder entfärbt werden, ein Missstand, der insoferne höchst unangenehm war, als sich das Cyclamiretin durch Alcohol und Aether nur schwer wieder aus der Kohle ausziehen liess. —

Die Spaltung mit verdünnter Salzsäure zeigte sich nach den Versuchen als zweckentsprechender. Schon nach 1 stündigem Kochen mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. war die Spaltung vollständig. Das erhaltene Cyclamiretin war nur wenig gelblich und die Ausbeute eine sehr befriedigende.

Durch die Elementaranalyse, welche von beiden Körpern die gleiche procentische Zusammensetzung an C, H und O ergab, wurde bewiesen, dass dasjenige Cyclamiretin, welches ich durch 1ständiges Kochen des Cyclamins mit Salzsäure erhielt, vollständig identisch war mit demjenigen, das ich erst nach 30ständigem Kochen mit Schwefelsäure erhalten konnte. —

Das Cyclamiretin ist ein weisser, amorpher Körper, den ich trotz wiederholter Versuche nicht krystallinisch erhalten konnte.

Löslich ist das Cyclamiretin in Alcohol, Aether, Amylalcohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Aus seiner alcoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt, in der Regel aber nicht als zusammenhängende, flockige Masse, sondern es bleibt meistens in der Flüssigkeit suspendirt, so dass es durch Filtration nicht von derselben getreunt werden kann und sich auch bei längerem Kochen der Flüssigkeit nicht flockig zusammenballt.

Das Cyclamiretin ist geruch- und geschmacklos und schmilzt bei 198°.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie das Cyclamin dunkelroth.

Klinger gibt an, dass das Cyclamiretin in Alcohol löslich sei, nicht aber in Aether, eine Angabe, die vermuthen lässt, dass derselbe noch nicht vollständig zersetzes Cyclamin in Händen hatte, indem es nicht denkbar ist, dass sich das Cyclamin bei der kurzen Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure, welche Klinger zur Spaltung verwendete, vollständig gespalten habe, und zu welcher Vermuthung ich noch durch den Umstand genöthigt werde, dass derjenige Körper, den ich nach 3stündigem Kochen mit Schwefelsäure erhalten hatte, und den ich Anfangs auch als Cyclamiretin untersuchte, ebenfalls in Aether unlöslich war, während genügend lange gekochtes Cyclamin ein Spaltungsproduct liefert, das sich sowohl in Alcohol als auch in Aether leicht löst. —

Zur Elementaranalyse reinigte ich den Spaltungskörper, indem ich ihn aus einer concentrirten ätherischen Lösung durch freiwilliges Verdunsten sich abscheiden liess.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen.

1) Cyclamiretin, das nach dreitägigem Kochen mit Schwefelsäure erhalten worden war:

$$\begin{array}{rcl} 0,1395 \text{ Sbst.} & = & 0,3928 \text{ CO}_2 = 0,1071 \text{ C} = 76,77\% \\ & & = 0,1268 \text{ H}_2\text{O} = 0,0140 \text{ H} = 10,03\% \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,1435 \text{ Sbst.} & = & 0,4015 \text{ CO}_2 = 0,1095 \text{ C} = 76,30\% \\ & & = 0,1295 \text{ H}_2\text{O} = 0,0134 \text{ H} = 9,34\% \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,238 \text{ Sbst.} & = & 0,6655 \text{ CO}_2 = 0,1815 \text{ C} = 76,26\% \\ & & = 0,2115 \text{ H}_2\text{O} = 0,0235 \text{ H} = 9,87\% \end{array}$$

2) Cyclamiretin, das nach einstündigem Kochen mit Salzsäure erhalten worden war:

| | | | | |
|-------------|----------|------------------|----------|------------|
| 0,110 Sbst. | = 0,3063 | CO ₂ | = 0,0836 | C = 76,00% |
| | = 0,095 | H ₂ O | = 0,0109 | H = 9,91% |
| 0,125 Sbst. | = 0,3577 | CO ₂ | = 0,0975 | C = 76,70% |
| | = 0,112 | H ₂ O | = 0,0124 | H = 9,90% |

Die mittlere procentische Zusammensetzung für Cyclamiretin wäre demnach:

$$\begin{array}{r} C = 76,40 \\ H = 9,81 \\ O = 13,79 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

aus welcher sich die empirische Formel C₁₅H₂₂O₂ ableiten liesse.
berechnet gefunden

| | | | | |
|------|-------|---|--------|---------|
| C 15 | = 180 | = | 76,92 | = 76,40 |
| H 22 | = 22 | = | 9,41 | = 9,81 |
| O 2 | = 32 | = | 13,67 | = 13,79 |
| | 234 | | 100,00 | 100 00 |

Aus dieser Formel eine Gleichung für die Spaltung des Cyclamins aufzustellen, war mir nicht möglich und suchte ich durch quantitative Bestimmung des bei der Spaltung entstehenden Zuckers und Spaltungskörpers näheren Aufschluss zu erhalten.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich Cyclamin mit verdünnter Schwefelsäure -- 1 Theil Schwefelsäure zu 10 Theilen Wasser -- in zugeschmolzenen Röhren 36 Stunden lang auf 100°. (Die leichte Zersetzung durch Salzsäure war mir damals noch nicht bekannt).

Der gebildete Zucker wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt, das Spaltungsproduct auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und bei 100° getrocknet.

Aus drei Bestimmungen erhielt ich folgende Zahlen:

$$\begin{array}{ll} \text{Spaltungskörper} & = 34,96\% \text{ Zucker} = 46,18\% \\ & = 35,00\% \quad " \quad = 50,32\% \\ " & = 35,58\% \quad " \quad = 43,92\% \end{array}$$

Beim Oeffnen der Röhren war ein mehr oder weniger deutlicher Geruch nach Caramel bemerkbar; es hatte sich also etwas Zucker weiter zersetzt und röhrt auch daher wohl die grosse Differenz in den für Zucker gefundenen Zahlen.

Bei den verschiedenen Spaltungen des Cyclamins wurden

Körper von konstanter Zusammensetzung erhalten und auch die bei den quantitativen Bestimmungen des Cyclamiretins gefundenen Zahlen schwanken zwischen engen Grenzen; man darf deshalb wohl versuchen, aus diesen Resultaten die Spaltung in Form einer chemischen Gleichung auszudrücken und müssten sich dann etwa je 3 Mol. Cyclamin in 2 Mol. Cyclamiretin und 4 Mol. Traubenzucker spalten, bei welcher Umsetzung sich die Prozentzahlen berechnen würden

für Spaltungskörper = 35,8%.

für Zucker = 55,2%.

Meine für den Spaltungskörper erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 34,96—35,58%.

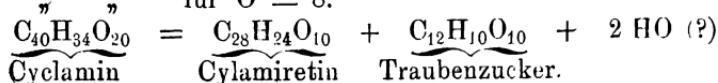
Die Annahme jedoch der Umsetzung von 3 Mol. Cyclamin in 2 Mol. Cyclamiretin und 4 Mol. Traubenzucker ist insoferne etwas gewagt, als dabei ein Atomcomplex von 6 C, 12 H, 2 O, nicht berücksichtigt werden könnte; über die Zusammensetzung aber dieses letzteren etwas Näheres zu sagen ist mir absolut unmöglich und ist es mir nie gelungen bei der Spaltung des Cyclamins ausser Cyclamiretin und Zucker noch einen anderen Spaltungskörper zu entdecken. —

Aus den oben mitgetheilten Resultaten sehe ich mich veranlasst, die Richtigkeit der von Klinger gegebenen Gleichung, obgleich derselbe letztere durch beigebrachte Zahlen zu beweisen versuchte, sehr in Frage zu stellen und glaube ich, da Klinger von seinem Cyclamiretin, wie schon oben bemerkt, sagt, dass es in Aether unlöslich sei, und ich gezeigt habe, dass nicht genügend lange mit verdünnten Säuren gekochtes Cyclamin einen in Aether unlöslichen Körper liefert, annehmen zu dürfen, dass der Körper, den Klinger analysirt hat, zufälligerweise eine Mischung von Cyclamin und Cyclamiretin in so glücklichen Verhältnissen war, dass er dann aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen eine glatte, einfache und sehr annehmbare Gleichung ableiten konnte.

Klinger nimmt nämlich an, dass sich 1 Mol. Cyclamin in 1 Mol. Cyclamiretin und 1 Mol. Traubenzucker spaltet und giebt hiefür folgende Gleichung:

Atomgewicht für C = 6.

für O = 8.



V. Einwirkung von Kalihydrat auf Cyclamiretin.

Verschiedene Versuche, bei welchen ich Kalihydrat auf Cyclamiretin einwirken liess, zeigten mir, dass dasselbe nur äusserst schwer von Kalihydrat angegriffen wird und steigerte ich zuletzt die Einwirkung in der Weise, dass ich 20,0 grms. Cyclamiretin mit 100,0 grms. Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst, in einer Silberschale zur Trockene eindampfte und die ganze Masse dann 20 Minuten lang unter beständigem Röhren im Schmelzen erhielt.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, wobei in grosser Menge ein gelblich gefärbter Körper (a) zurückblieb, aus dem Filtrat schied sich, nachdem es mit Schwefelsäure übersättigt war, ein voluminöser, amorpher, weisser Körper (b) ab, dieser wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, letztere nach dem Uebersättigen mit kohlensaurem Natron concentrirt, alsdann mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Der beim Lösen der Schmelze in Wasser erhaltene Körper (a) war gelblich gefärbt, amorph, in Alcohol und Aether löslich und nicht krystallisirungsfähig, mit concentrirter Schwefelsäure färbte er sich roth und gab sich auch durch seine anderen Eigenschaften als unzersetztes Cyclamiretin zu erkennen; zur Bestätigung wurde, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt worden war, eine Verbrennung von demselben ausgeführt, welche folgendes Resultat gab:

$$\begin{aligned} 0,227 \text{ Sbst.} &= 0,6375 \text{ CO}_2 = 0,1739 \text{ C} = 76,60\% \\ &= 0,204 \text{ H}_2\text{O} = 0,0226 \text{ H} = 9,95\% \end{aligned}$$

Dieser Körper (a) war also nur Cyclamiretin, und war trotz des langen Schmelzens der grösste Theil der angewandten Substanz unzersetzt geblieben.

Von dem Körper (b) sagt de Luca, dass er eine eigenthümliche, in Wasser schwer lösliche Säure sei. Ich hoffte nun dieselbe, in der Meinung hinlänglich Material zu besitzen, näher untersuchen zu können, war aber nicht wenig überrascht, als der sehr voluminöse Niederschlag beim Trocknen bei 100° zu einer zwar voluminösen, aber äusserst leichten Masse eintrocknete, die mir nur soviel Material gab, dass ich nur eine einzige Elementaranalyse davon ausführen konnte. Das Resultat dieser Analyse will ich hier folgen lassen, dasselbe gestattet jedoch nicht, weitere theoretische Betrachtung daran zu knüpfen. Die

Säure krystallinisch zu erhalten, war mir nicht möglich. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{rcl} 0,0961 \text{ Sbst.} & = & 0,2070 \text{ CO}_2 = 0,0564 \text{ C} = 58,68\% \\ & = & 0,0645 \text{ H}_2\text{O} = 0,0071 \text{ H} = 7,39\% \\ & & \hline \text{O} & = & 33,94\% \\ & & \hline & & 100,00 \end{array}$$

Aus dieser Zusammensetzung liesse sich die Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ ableiten; diese verlangt:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & = & 59,15 \\ \text{H} & = & 7,04 \\ \text{O} & = & 33,80 \\ \hline & & 99,99 \end{array}$$

Das Filtrat von (b), das mit Schwefelsäure übersättigt, der Destillation unterworfen worden war, lieferte ein schwach sauer reagirendes Destillat; allenfalls übergerissene Schwefelsäure konnte durch Chlorbaryum nicht nachgewiesen werden. Der Geruch des Destillates war unangenehm stechend, an den von Buttersäure oder Capronsäure erinnernd.

Eine Probe des Destillates mit salpetersaurem Silber erwärmt, schied metallisches Silber ab, eine andere Probe erzeugte in Quecksilberchloridlösung einen weissen Niederschlag; es war also Ameisensäure vorhanden; Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Der übrige Theil des Destillates wurde zur Zerstörung der Ameisensäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd längere Zeit gekocht, und dann, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, wieder destillirt. Dieses Destillat hatte nun ganz deutlichen Buttersäuregeruch. Eine Probe davon schied nach dem Neutralisiren und Concentriren und nachherigem Uebersättigen mit Salzsäure bei Zusatz von Chlorealcium an der Oberfläche ölige Buttersäuretröpfchen ab. Der noch übrige Rest des Destillates wurde mit Baryhydrat versetzt, überschüssiger Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit dann unter der Luftpumpe der Krystallisation überlassen. Es schieden sich einige wenige Krystalle ab, die unter dem Mikroskop ganz die Form des buttersauren Baryts zeigten; das übrige trocknete zu einer pulverigen Masse ein, in welcher eine Barytbestimmung ausgeführt wurde,

0,201 Subst. = 0,1525 Ba SO₄ = 0,0896 Ba = 44,45% Ba
Buttersaurer Baryt verlangt 44,04% Ba. —

Da die Einwirkung des wässrigen und schmelzenden Kalihydrats nicht energisch genug war, so hoffte ich, durch alcoholische Kalilauge, weil sich das Cyclamiretin in Alcohol löst, günstigere Resultate zu erzielen; aber auch hier war der Erfolg ungünstig, da sogar nach längerer Einwirkung der alcoholischen Kalilauge das Cyclamiretin unverändert herausfiel.

VI. Einwirkung von Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure wirkt erst nach langem Kochen auf Cyclamiretin ein, energischer wirkt concentrirte und rauchende schon in der Kälte.

Cyclamiretin wurde mit der fünffachen Menge Salpetersäure von 1,3 sp. G. fünf Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, nach welcher Zeit sich etwa $\frac{2}{3}$ davon gelöst hatte. Die Flüssigkeit wurde viel mit Wasser vermischt, wobei sich ein weisser Körper (a) abschied, das Filtrat davon wurde zur Trockene verdampft, es blieb ein gelblich gefärbter Körper (b) in welchem keine Oxalsäure nachzuweisen war.

Der durch Wasser ausgeschiedene Körper (a) besass folgende Eigenschaften; er war sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und leicht löslich in Alcohol und Aether; krystallinisch konnte er nicht erhalten werden. Derselbe war stickstoffhaltig, zeigte saure Reaktion, löste sich mit Kalhydrat erwärmt, leicht auf und gab damit eine rothe Lösung, aus welcher er sich durch Salzsäure wieder unverändert abscheiden liess.

Durch Abdampfen der Flüssigkeit, aus welcher der Körper (a) abgeschieden worden war, habe ich noch den oben genannten, gelblich gefärbten Körper (b) erhalten, der mit Ausnahme der Farbe alle Eigenschaften zeigte, welche die durch Wasser abgeschiedene Säure (a) zeigte, und halte ich diesen Körper nicht wie Klinge für eine besondere Säure, sondern ganz für dieselbe Säure wie (a).

Oxalsäure konnte ich in ganz geringer Menge erst dann nachweisen, als ich Cyclamiretin mit sehr viel Salpetersäure von 1,4 sp. G. auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockene verdampfte.

VII. Einwirkung von Brom.

Cyclamiretin wurde im Wasser vertheilt und nun flüssiges Brom dazugegeben, welches sich alsbald mit demselben vereinigte.

Das entstandene Product besass weisslich gelbe Farbe, war in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, leicht in Aether und weniger leicht in Alcohol.

In Krystallen konnte es nicht erhalten werden.

Zur Elementaranalyse liess ich den bromirten Körper zweimal durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung sich abscheiden, wodurch er sich dann schwach orangegelb färbte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

| | | | |
|----------------|-----------------------------|------------|--------|
| 0, 279 Sbst. = | 0, 447 CO ² = | 0,1219 C = | 43,69% |
| | = 0,1205 H ² O = | 0,0134 H = | 4,80% |
| 0,2645 Sbst. = | 0,4215 CO ² = | 0, 115 C = | 43,47% |
| | = 0,1105 H ² O = | 0,0127 H = | 4,65% |

Die Brombestimmung gab 14,44% Br, und wäre demnach die procentische Zusammensetzung :

| |
|-------------|
| C = 43,58% |
| H = 4,72% |
| Br = 14,44% |
| O = 37,26% |
| 100,00 |

was einer empirischen Zusammensetzung von C₂₀H₂₆Br O₁₂ entsprechen würde.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, wird das Cyclamiretin nur sehr schwer von den verschiedenen Reagentien angegriffen. Die resultirenden Verbindungen treten als amorphe, nicht kry stallisirbare Massen auf, können demnach nicht mit Sicherheit als absolut reine chemische Verbindungen betrachtet werden, weshalb es auch vorläufig unmöglich sein wird über die Constitution des Cyclamins bestimmte Anhaltspunkte zu geben. So viel geht aber aus allen Versuchen hervor, dass dasselbe jedenfalls kein der aromatischen Gruppe angehörendes Glycosid ist und den Benzolkern nicht enthält, denn Producte, wie Brenz katechin, Resorcin, Protocatechusäure etc., welche ja stets bei Einwirkung von Kalihydrat auf complicirter zusammengesetzte aromatische Körper als Endproducte entstehen, konnten niemals nachgewiesen werden.

Das Cyclamin ist demnach als Glycosid, den Fettkörpern angehörig, zu betrachten.

Schon beim Beginne meiner Arbeit mit Cyclamin fielen mir die ähnlichen Eigenschaften mit dem Saponin auf und glaube ich mich berechtigt hier den Ausspruch zu thun, dass das Cyclamin mit dem Saponin, wenn nicht gerade identisch ist, so doch jedenfalls in sehr naher Beziehung zu ihm steht und will ich durch Anführung der ähnlichen, sowohl physikalischen wie chemischen Eigenschaften beider Körper diesen Satz zu rechtfertigen suchen.

Beide Körper stimmen, was ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Alcohol und Aether anbelangt, überein, die wässerigen Lösungen beider sind opalisirend und schäumen stark beim Schütteln, ferner ist schon längst bekannt, dass Saponin stark zum Niesen reizt, was ich von dem Cyclamin ebenfalls constatirt habe und dann sind auch beide in ihrer lähmenden Einwirkung auf die quergestreiften Muskeln übereinstimmend¹⁾.

Cyclamin sowohl, wie Saponin zeigt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe rothe Farbe und was die Spaltung durch verdünnte Säuren anbelangt, so soll Saponin nach Rochleder nur äusserst schwer durch verdünnte Schwefelsäure gespalten werden, dasselbe habe ich auch bei dem Cyclamin gezeigt.

Die Elementarzusammensetzung stimmt nach den bis jetzt für Saponin vorliegenden Analysen nicht vollständig überein, doch sind auch die Differenzen nicht sehr gross. Christophsen²⁾, der verschiedenes Saponin untersuchte, das er sowohl aus Saponaria officinalis, als auch Gypsophila Struthium, aus der Quillajarinde und aus den Samen von Agrostemma Githago sich dargestellt hatte, fand folgende Zahlen:

Cyclamin.

| Saponin nach Christophsohn | nach Klinger. | nach Mutschler. |
|----------------------------|---------------|-----------------|
| C = 54,4215 | C = 55,40 | C = 55,49 |
| H = 8,3150 | H = 7,99 | H = 7,83 |
| O = 37,2635 | O = 36,61 | O = 36,68 |
| 100,0000 | 100,00 | 100,00 |

1) Jahresbericht f. Pharm. u. Toxicol v. A. Wiggers u. A. Husemann. Neue Folge IX. p. 151. 519. Die Pflanzenstoffe v. A. u. Th. Husemann. p. 751.

2) Jahresb. f. Pharm. u. Toxicol. v. A. Wiggers. N. Folge Bd. IX. p. 157.

Diese von Christophsohn gefundenen Zahlen stimmen mit den für Cyclamin gefundenen allerdings nicht vollständig überein, doch immerhin so genügend, dass der Schluss erlaubt sein kann, die Differenz röhre daher, dass Christophsohn nie mit vollständig aschefreiem Material gearbeitet hat und dieser Gehalt an Asche auf das Resultat der Analyse störend einwirkte und dann den Kohlenstoffgehalt zu niedrig, den Wasserstoffgehalt zu hoch finden liess. Dass Christophsohn seine Resultate auf aschefreies Saponin berechnet hat, wird als selbstverständlich kaum zu erwähnen sein.

Christophsohn hat auch den bei der Spaltung des Saponins auftretenden Spaltungskörper quantitativ bestimmt, und dafür im Mittel 35,4% gefunden, meine in dieser Richtung mit Cyclamin ausgeführten Versuche geben Zahlen die zwischen 34,96 und 35,58 schwanken.

Rochleder¹⁾ gibt dem Spaltungsproduct von Saponin, dem Sapogenin die Formel $C_{14}H_{22}O_2$, ich habe dem Cyclamiretin die Formel $C_{15}H_{22}O_2$ gegeben, doch liesse sich auch aus meinen Analysen die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ ableiten, wie wahrscheinlich auch die Rochleder'schen Prozentzahlen, die mir aber leider nicht bekannt sind, ebenso gut auch für die Formel $C_{15}H_{22}O_2$ stimmen werden, indem die Differenz in der prozentischen Zusammensetzung für diese beide Formeln nicht sehr bedeutend ist, und es immer schwierig ist, bei einem so hohen Kohlenstoffgehalt, wie er diesen Formeln zukommt, bei der Analyse vollständig exact und genau stimmende Zahlen zu erhalten.

| $C_{14}H_{22}O_2$ | $C_{15}H_{22}O_2$ | Cyclamiretin. |
|-------------------|-------------------|---------------|
| verlangt | verlangt | gefunden |
| C = 75,69 | C = 77,08 | C = 76,40 |
| H = 9,01 | H = 9,40 | H = 9,81 |
| O = 14,40 | O = 13,60 | O = 13,79 |

Aus diesen so ähnlichen Eigenschaften beider Körper auf eine Identität oder nahe Beziehung zu schliessen, halte ich nicht für zu gewagt.

Primulin.

I. Darstellung des Primulins.

Als ich die Wurzel von *Primula officinalis* einer chemischen Untersuchung unterwarf, war es meine Absicht, festzustellen, ob

¹ Husemann, Pflanzenstoffe, p. 751.

das von Hünefeld gewonnene Primulin identisch sei mit dem Cyclamin, oder ob dasselbe, wie Gmelin meint, Mannit sei, und ob dann doch nicht neben diesem Körper, falls er sich als Mannit oder das Hünefeld'sche Primulin herausstellen sollte, noch Cyclamin in der Primulawurzel vorkomme.

Ich verarbeitete frische, im April und im Anfange des Mai ausgegrabene Wurzeln, und suchte womöglich nur solche von *Primula officinalis* zu erhalten, konnte jedoch nicht verhindern, dass mir auch Wurzeln von *Primula elatior* gebracht wurden. *Primula officinalis* zog ich aus dem Grunde vor, weil die Wurzel derselben einen viel intensiveren und stärkeren Geruch besitzt als diejenige von *Primula elatior*.

Die frische Wurzel wurde zerquetscht und mit wenig Wasser so lange der Destillation unterworfen, als das Destillat noch milchig weiss übergieng und starken Geruch besass. Das Destillat wurde an einem kühlen Orte sich selbst überlassen und werde ich später über dessen ferner Bearbeitung sprechen.

Die in dem Destillationsgefässe zurückbleibenden Primulawurzeln wurden zweimal mit verdünntem Alcohol ausgekocht und dann ganz so weiter behandelt, wie ich es bei der Darstellung des Cyclamins beschrieben habe; denn bei dieser Behandlungsweise konnte mir weder das Cyclamin, noch nach seinen von Hünefeld beschriebenen Eigenschaften das Primulin, noch der Mannit entgehen.

Der alcoholische Auszug von schwarzbrauner Farbe hatte nach längerem Stehen in der Kälte Nichts abgeschieden und musste stark concentrirt werden. Die etwa auf den achten Theil verdampfte Flüssigkeit gestand dann nach dem Erkalten zu einer schmierigen, zähen, gallertartigen Masse, in welcher eine Menge sehr feiner, mikroskopischer Krystallnadeln eingebettet lagen. Um die Krystalle rein zu erhalten, dampfte ich die ganze Masse zur Trockene ein, extrahirte das trockene Pulver mit 90% Alcohol, und filtrirte heiss ab. Im Filtrate mussten dann alle 3 Stoffe enthalten sein, sowohl Cyclamin, als auch Primulin, als auch Mannit, vorausgesetzt natürlich, dass diese Stoffe vorher in der Primulawurzel enthalten waren. Das rückständige in Alcohol unlösliche Pulver war leicht in Wasser löslich und zeigte keine weiteren Bestandtheile, weder Mannit noch Cyclamin.

Das alcoholische Filtrat, welches eine gelbbraune Farbe

hatte, wurde nun bei ganz gelinder Temperatur verdunstet, und die sich ausscheidenden, dem Cyclamin ganz ähnlich sehenden Krystallkörper von Zeit zu Zeit gesondert beseitigt und stets auf beigemengten Mannit untersucht. Es war nur Cyclamin vorhanden. Die Angaben von Gmelin haben daher keine Begründung, dass Mannit in der Primulawurzel sei, vielmehr das Hünefeld'sche Primulin Mannit sei.

II. Eigenschaften des Primulins.

Der nach obiger Methode aus Primulawurzel gewonnene Körper ist identisch mit dem Cyclamin, aus *Cyclamen europaeum* gewonnen, was nachstehendes Verhalten beweist.

Derselbe bildet ein weisses, krystallinisches Pulver. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop dieselbe Form und Anordnung, welche das aus der Wurzel von *Cyclamen europaeum* gewonnene Cyclamin besitzt, nur waren dieselben noch etwas grösser und schöner ausgebildet; an der Luft liegen gelassen, verwitterten sie alsbald. Der Geschmack war scharf und kratzend, das Pulver reizte zum Niesen, die wässrige Lösung schäumte stark beim Schütteln. Mit wenig Wasser ballte sich dieses Cyclamin kleisterartig zusammen, in mehr Wasser war es leicht löslich, schwer in kaltem Alcohol, leichter in kochendem, unlöslich in Aether. Bei 200° färbte es sich bräunlich und schmolz bei $235 - 236^{\circ}$. Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht färbte es sich dunkelroth.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

$$\begin{aligned} 0,2453 \text{ Sbst.} &= 0,4985 \text{ CO}_2 = 0,1359 \text{ C} = 55,40\% \\ &= 0,171 \text{ H}_2\text{O} = 0,019 \text{ H} = 7,74\% \\ &\quad \text{O} = 36,86\% \\ &\qquad\qquad\qquad 100,00\%. \end{aligned}$$

Meine Mittelzahl für aus *Cyclamen europaeum* gewonnenes Cyclamin war:

| <i>Cyclamen europaeum</i> | <i>Primula veris</i> | $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ |
|---------------------------|----------------------|---|
| C = 55,49 | C = 55,40 | C = 55,30 |
| H = 7,83 | H = 7,74 | H = 7,83 |
| O = 36,68 | O = 36,86 | O = 36,87 |
| 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Hünefeld's bange Ahnung, dass später Cyclamin und Primulin für identisch nachgewiesen würden, wäre somit in

Erfüllung gegangen, seinem Wunsche jedoch, dass man dann lieber dem Cyclamin den Namen Primulin geben möge anstatt umgekehrt, kann ich insoferne nicht ganz beipflichten, als der aus *Cyclamen europaeum* gewonnene Körper schon viel früher als der aus *Primula officinalis* gewonnene, untersucht und seine Eigenschaften näher beschrieben worden sind, und auch das Cyclamin sich in der Knolle von *Cyclamen europaeum* in viel grösserer Menge vorfindet als in der Primulawurzel und seine Darstellung aus der Cyclamenknolle eine viel einfachere und ausgiebigere ist, als die Darstellung aus der Primulawurzel.

Primulacamphor.

I. Darstellung und Eigenschaften des Primulacamphors.

Das bei der Destillation der Primulawurzeln gewonnene Destillat besass einen höchst eigenthümlichen Geruch, so dass ich denselben nicht näher definiren kann, zu gleicher Zeit an Fenchel, Anis, Baldrian und Knoblauch erinnernd; Hünefeld bezeichnet denselben als alliös-fenchelartig.

Der Kolben mit dem milchigen Destillat, auf dessen Boden sich einige Oeltröpfchen angesammelt hatten, wurde an einem kühlen Ort bei Seite gestellt; den andern Tag war das Wasser hell und klar und in der ganzen Flüssigkeit schwammen schöne, glänzende, weissliche Krystallblättchen, welche auf einem Filter gesammelt, aus Aether umkristallisiert wurden. — Diesen Körper nennt Hünefeld Primulacamphor und will ich diese Bezeichnung, obwohl ich nicht glaube, dass fraglicher Körper zu den Camphorarten gehört, vorerst beibehalten, bis ich etwas Näheres über seine Constitution aussagen kann.

Ich habe Primulawurzeln verschiedene Male der Destillation unterworfen; bis jetzt ist es mir aber nur ein einziges Mal gelungen, diesen Camphor aus dem Destillat in Krystallblättern zur Ausscheidung zu bringen und erhielt ich bei meinen späteren Destillationen nur ölige Tropfen, die sich, schwerer als Wasser, zu Boden setzten und die dann äusserst schwer fest und kaum krystallinisch zu erhalten waren, dieselben waren dann auch nicht vollständig farblos, sondern immer etwas gelblich gefärbt, stimmten aber sonst in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz mit dem festen Camphor überein.

*

Die Ausbeute an diesem Camphor ist ungemein gering und erhält man aus 4 Pfund frischen Wurzeln nur wenig mehr als $\frac{1}{2}$ Grmm. Camphor.

Der Primulacamphor krystallisiert in glänzend weissen Blättchen, in der Regel in sechsseitigen Tafeln, die dem rhombischen Systeme angehören. Er löst sich in geringer Menge in Wasser, leicht in Alcohol und Aether.

Sein Geruch ist fenchel- oder anisartig.

Sein Geschmack ist etwas brennend, dann süßlich fenchelartig.

Er schmilzt bei 49° und erstarrt beim Erkalten wieder kry-stallinisch, bei höherer Temperatur, über 200° , ist er unzersetzt destillirbar, geht aber auch, wie seine Gewinnung beweist, schon mit den Wasserdämpfen über.

In wässriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich das Wasser tief violett bis violettblau.

II. Elementarzusammensetzung.

Zur Elementaranalyse wurde vollständig weisses, zweimal umkrystallisiertes und dann über Schwefelsäure getrocknetes Material verwendet. Die Resultate waren:

$$\begin{array}{rcl} 0,1475 \text{ Sbst.} & = & 0,3255 \text{ CO}_2 = 0,0888 \text{ C} = 60,20\% \\ & & 0,0715 \text{ H}_2\text{O} = 0,0079 \text{ H} = 5,35\% \\ \hline 0,0785 \text{ Sbst.} & = & 0,173 \text{ CO}_2 = 0,0472 \text{ C} = 60,13\% \\ & & = 0,037 \text{ H}_2\text{O} = 0,0041 \text{ H} = 5,22\% \end{array}$$

Die dritte Analyse wurde mit zuvor bei 50° geschmolzenem Camphor ausgeführt:

$$\begin{array}{rcl} 0,0805 \text{ Sbst.} & = & 0,1755 \text{ CO}_2 = 0,04786 \text{ C} = 59,45\% \\ & & = 0,0395 \text{ H}_2\text{O} = 0,0043 \text{ H} = 5,34\% \end{array}$$

Das Mittel davon wäre:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & = & 59,93 \\ \text{H} & = & 5,30 \\ \text{O} & = & 34,77 \\ \hline & & 100,00 \end{array}$$

was der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ entspricht.

III. Einwirkung von Reagentien.

Zur weiteren Charakteristik dieser Verbindung wurden noch nachstehende Versuche angestellt:

Der Camphor wurde mit doppeltschwefligsaurem Kali in concentrirter heisser Lösung geschüttelt, ohne dass sich dabei eine krystallisirbare Verbindung bildete, das Oel lag unzersetzt auf dem Boden des Gefässes.

Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid lieferte deutlichen Geruch nach Carbolssäure, ohne dass jedoch eine Isolirung derselben möglich war.

Der Camphor wurde in einer Retorte mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt. Die Retorte war luftdicht mit einer Vorlage verbunden und aus dieser führte ein Glasrohr die nicht verdichteten Dämpfe über Baritywasser hin. Bei dieser Oxydation trat neben Salicylsäure noch Kohlensäure auf.

Der Camphor in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme gelöst, schied beim Erkalten Krystallnadeln ab, welche bei 132° schmolzen und mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung gaben; ein Verhalten, das für Nitrosalicylsäure sprechen würde.

Mit Kalihydrat zersetzte sich der Camphor sehr leicht und vollständig, schon nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen. Die alkalische Lösung, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, schied eine Menge kleiner, weisser Krystallnadeln ab, die leicht löslich waren in Alcohol und Aether, sehr schwer in kaltem, leicht aber in kochendem Wasser.

Diese Krystalle schmolzen bei 155°.

Mit Eisenchlorid gaben sie eine violettblaue Färbung und liegt nach diesem Verhalten jedenfalls Salicylsäure vor.

Das Filtrat von der Salicylsäure wurde der Destillation unterworfen; das Destillat reagierte zwar schwach sauer, mit Sicherheit konnte aber keine bestimmte Säure nachgewiesen werden.

Bei einer weiteren Behandlung des Camphors mit Kalihydrat, wurde das nach dem Uebersättigen mit Säure erhaltene Filtrat, um die Salicylsäure möglichst daraus abzuscheiden, bei niedriger Temperatur stehen gelassen und konnte dann in demselben noch eine andere Verbindung nachgewiesen werden, welche mit Eisenchlorid eine prachtvolle, tief dunkelblaue Farbe gab. Der Schmelzpunkt dieser allerdings noch nicht absolut reinen Verbindung liegt zwischen 105—106°.

Trennungsversuche des sich mit Eisenchlorid blau färbenden Körpers von der vorhandenen Salicylsäure waren bis jetzt vergebens, sowie ich überhaupt wegen Mangel an Material meine

Versuche über den Primulacamphor vorläufig als abgeschlossen betrachten muss. Sobald mir wieder neues Material zur Verfügung steht, werde ich die weiteren Versuche, welche wohl die Constitution dieses interessanten Körpers aufklären sollen, zum Abschlusse bringen.

Die Gesamtresultate meiner Arbeit lassen sich schliesslich in nachstehenden Sätzen zusammenfassen:

1) Das Cyclamin ist ein krystallisirbares Glycosid, das sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und Cyclamiretin spaltet.

2) Das Cyclamin ist identisch mit dem in der Primulawurzel vorkommenden Glycoside (Primulin) und scheint überhaupt in der Familie der Primulaceen allgemein verbreitet zu sein.

3) Das Cyclamin ist wahrscheinlich identisch mit dem Saponin.

4) Die Spaltung des Cyclamins in Glycose und Cyclamiretin gelingt nicht blos durch verdünnte Säuren, sondern auch durch längeres Erhitzen mit Wasser; beim Erwärmen des trocknen Körpers in zugeschmolzenen Röhren; sowie bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf wässrige Lösung; ebenso wirken Hefe und Emulsin.

5) Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Cyclamin bildet sich Ameisensäure und Buttersäure. Die Einwirkung von Salpetersäure liefert neben nitrirten Producten zuletzt Oxalsäure.

6) Mannit ist kein Bestandtheil der Primulawurzel.

7) Der Primulacamphor ist ein Bestandtheil der Primulawurzel. Derselbe besitzt die empirische Formel: $C_{22}H_{24}O_{10}$ und gibt bei der Einwirkung von Kalihydrat Salicylsäure.
