

# Sitzungsberichte

der

Medizinisch - naturwissenschaftlichen  
Gesellschaft zu Münster i. W.

---

## **Hauptversammlung am 21. Februar 1910.**

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

Anwesend 50 Mitglieder.

1. Herr W. Matthies:

### **Über Ionisation und Lumineszenz in der Aureole der Quecksilberdampfampe.**

An der Hand geeigneter Vorrichtungen wurde eine bei der Quecksilberdampfampe auftretende Erscheinung vorgeführt, die zur Gruppe der sogenannten Aureolphänomene gehört, das heißt solcher Lumineszenzerscheinungen in Gasen, die zwar durch elektrische Energie erregt werden, die aber insofern gegenüber der eigentlichen Gasentladung als völlig sekundäre Vorgänge in der Gasmasse anzusehen sind, als ihre Existenzbedingung nicht das Vorhandensein freier Spannungsgefälle und Strömungslinien in der leuchtenden Gasmasse ist. Es wurden die Ergebnisse der genaueren experimentellen Untersuchung graphisch und zahlenmäßig mitgeteilt, und zwar wurde im einzelnen berichtet über:

1. die allgemeinen Eigenschaften der Aureolstrahlen;
2. die speziellen mechanischen Eigenschaften;
3. die Abhängigkeit der Ionisation in der leuchtenden Gasmasse:
  - a) von der Zeit,
  - b) von der erregenden elektrischen Energie des Lichtbogens,

- c) von der Dampfdichte und der Natur der im Untersuchungsraume befindlichen Gasreste;
4. die räumliche Variation der Ionisation;
  5. die Stromspannungscharakteristik der die Aureole durchfließenden unselbständigen elektrischen Strömung;
  6. freie Potentialgefälle in der Aureole;
  7. die Natur der Träger der freien Ladungen;
  8. die zeitliche Abklingung der Ionisation nach Unterbrechung des erregenden Lichtbogens;
  9. die Abhängigkeit der Ionisation und Lumineszenz von der Temperatur;
  10. den Zusammenhang von Ionisation und Lumineszenz;
  11. den Einfluß einer elektrischen Strömung auf die Lumineszenz;
  12. den Einfluß starker Magnetfelder auf die Ionisation und Lumineszenz.

2. Herr Dr. A. Thienemann:

**Über Glazialrelikte aus der heimischen Süßwasserfauna.**

Die Verbreitung der drei dendrocoelen Turbellarien unserer Bergbäche steht auch in den genau untersuchten Gewässern des Sauerlandes in vollem Einklang mit der Voigtschen Theorie. Zu unterst in den Bächen lebt *Planaria gonocephala*, ihr folgt nach oben *Polycelis cornuta*; die Quellrinnsale werden entweder von dieser bevölkert, oder aber es schließt sich an sie als dritte Art *Planaria alpina* an. Wohl kann einmal *Pl. gonocephala* bis zur Quelle vordringen, oder es fehlt *Pol. cornuta*, so daß die Wohngebiete von *Pl. gonocephala* und *Pl. alpina* unmittelbar aneinander grenzen: nie aber findet sich in den Gewässern *Pol. cornuta* oberhalb von *Pl. alpina*, oder gar *Pl. gonocephala* oberhalb von *Polycelis* und der Alpenplanarie.

Diese Regelmäßigkeit kann nicht das Werk des Zufalls sein. Da alle drei Arten die gleiche Ernährung, die gleichen Feinde haben, auch sich gegenseitig nicht angreifen, so muß der Grund dafür, daß sich in einem einheitlichen Gewässer ihre Wohngebiete nicht mischen, in einer Verschiedenartigkeit der von den einzelnen Würmern bevölkerten Bachstrecken liegen. Wir sehen mit Voigt den Grund für diese Trennung in der Größe der jährlichen Temperaturschwankung, die die einzelnen Bachteile aufweisen.

Die größten Schwankungen verträgt die eurytherme *Pl. gonocephala* (Rhein bei Bonn: Schwankungsamplitude mindestens 23,3° C). Die stenotherme *Polycelis cornuta* bewohnt die Bachstrecken bis zu einer Schwankungsamplitude von etwa 15 bis

16° C; die noch stenothermere *Pl. alpina* dringt bis zu einer Amplitude von ungefähr 10° in einem von allen drei Arten bevölkerten Bach vor. (Die genaueren Zahlen liegen noch nicht fest.)

Da die Verteilung der beiden stenothermen Tricladen nicht durch Verschleppung erklärt werden kann, diese sich vielmehr nur in aktiver Wanderung auf den durch die Flußläufe vorgezeichneten Wegen verbreiten können, und da heute die warmen Unterläufe der Bäche für sie nicht bewohnbar sind, so muß ihre Wanderung in einer Zeit vor sich gegangen sein, als kühleres Wasser ihnen den Aufenthalt auch in den Gewässern der Ebene erlaubte. Wir sehen in *Planaria alpina* ein Mitglied der Fauna der Schmelzwässer der eiszeitlichen Gletscher; bei der postglazialen Temperaturerhöhung drang später *Pol. cornuta* ein und schließlich auch *Pl. gonoccephala*. Die Erwärmung der Flußsysteme nach der Eiszeit vertrieb die stenothermen Kaltwassertiere in die Regionen der Bäche, die ihnen auch heute noch glaziale Bedingungen bieten. Auch die Fortpflanzungsverhältnisse von *Pl. alpina* und *Pol. cornuta* bestätigen, wie die geographische Verbreitung, die Auffassung, beide Würmer seien echte, typische Glazialrelikte.

Mit größter Regelmäßigkeit lebt in den Quellen des Sauerlandes der blinde Krebs *Niphargus*. Geographische Verbreitung und biologische Eigentümlichkeiten lassen auch in ihm ein Glazialrelikt erkennen. Die Erwärmung der Gewässer nach der Eiszeit drängte die gegen Temperaturschwankungen empfindlichen sehenden, gammarusähnlichen Vorfahren des *Niphargus* (zusammen mit gewissen Planarien und Schnecken [Lartetiaarten]) in die am gleichmäßigsten temperierten Gewässer des Erdinnern. Und die heutige Wiederbesiedlung der Tageswässer durch die blindgewordenen Höhlenformen läßt sich deshalb verstehen, weil das Maximum der postglazialen Temperaturerhöhung nicht in der Gegenwart liegt, sondern schon überschritten ist. Die Litorinaperiode (= Eichenzeit = Ende des Paläolithikums) war im Jahresdurchschnitt um 2,5° C wärmer als die Gegenwart [vgl. Archiv für Hydrobiol. und Planktonkunde IV, 1908, p. 17—36].

Die klimatischen Verhältnisse seit der Eiszeit haben die ursprünglich einheitliche glaziale Schmelzwasserfauna in einzelne, getrennte Kolonien zersprengt. Geographische Isolierung aber begünstigt die Artneubildung. Viele Glazialrelikte gingen an ihren verschiedenen Wohnplätzen divergente Wege morphologischer Differenzierung; so *Niphargus*, die Lartetiaarten und vor allem die Coregonen der norddeutschen und alpinen Seen.

Daß diese durch die äußeren Bedingungen ausgelöste Plastizität der Glacialrelikte auch gegenwärtig noch nicht erloschen ist, zeigt die Coregonenform des Laacher Sees. Die in den sechziger oder siebziger Jahren in den Laacher See eingesetzte Felchenart (*Coregonus maraena* des Madüseses, oder *Coregonus fera* des Bodensees, oder beide) hat sich in den wenigen Jahrzehnten so stark verändert, daß heutzutage weder die frisch ausgeschlüpfte Larve noch der voll entwickelte Fisch des Laacher-See-Felchens einer der beiden Stammformen gleicht. Die schöpferische Kraft der Eiszeit wirkt auch in der Gegenwart noch fort.

---

### Sitzung vom 25. Mai 1910.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

Anwesend 70 Mitglieder.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. I. König-Münster i. W.

#### Konstitution sowie Ab- und Aufbau der Proteine im Tierkörper.

Die Proteine spielen in der organischen Natur zweifellos die wichtigste Rolle, denn alles organische Leben ist wesentlich an Proteine bzw. deren Umsetzungserzeugnisse gebunden. Um so mehr muß es wundern, daß wir über die Konstitution dieser Körper bis jetzt am wenigsten unterrichtet gewesen sind. Das hat aber in ihrer äußerst verwickelten Konstitution, der schwierigen Gewinnung im reinen Zustande sowie der geringen Reaktionsfähigkeit seinen Grund. Der Umstand, daß die Proteine im Tierkörper wesentlich zu Harnstoff umgesetzt werden und die Biuret-Reaktion geben, veranlaßten P. Schützenberger, N. Schiff u. a. zu der Annahme, daß die Proteine aus zusammengesetzten *Ureiden* bzw. *Oxamiden* beständen. Mittlerweile hatte man durch Zerlegung (Hydrolyse) der Proteine eine Reihe Mono- und Diaminosäuren (die sog. *Hexonbasen*: *Arginin*, *Histidin* und *Lysin*) nachgewiesen und weil einige, den Proteinen nahestehende Stickstoffverbindungen im Fischsperma, die Protamine, nach A. Kossel durch Hydrolyse nur die Diaminosäuren liefern, so hält letzterer die Protamine für die einfachsten Proteine, für ihren Kern, aus dem durch Anlagerung von Monoaminosäuren die eigentlichen Proteine entstehen. E. Fischer konnte aber bei der Hydrolyse der Proteine nicht immer Diaminosäuren nachweisen und hat durch meisterhafte experimentelle Untersuchungen eine andere Ansicht über die Konstitution der Proteine begründet. E. Fischer studierte

zunächst die Eigenschaften der Aminosäuren, die bis dahin aus Halogenfettsäuren und Ammoniak sowie aus Aldehydammoniaken durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und durch Verseifen dargestellt waren. Er zeigte eine neue Darstellungsweise aus Monoalkylbrommalonsäure durch Erwärmen und Behandeln mit Ammoniak. Die Diaminosäuren stellte er mit Hilfe des Pythalsäureimids  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$  dar, indem er den Imidwasserstoff z. B. durch Propylmalonsäureester ersetzte und weiter durch Bromieren, Verseifen, Abspalten einer Carboxylgruppe, Ersetzen des Broms durch die Amidgruppe und durch Aufspalten mit konzentrierter Salzsäure die  $\alpha$ - $\delta$ -Diaminovaleriansäure erhielt; die Oxyaminosäuren weiter aus Oxyaldehyden durch Behandeln mit Blausäure und Verseifen.

Dann ging E. Fischer dazu über, die durch Hydrolyse des Proteins entstehenden Aminosäuren zu trennen und rein darzustellen. Die durch Hydrolyse mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhaltenen Aminosäuren wurden zunächst von der überschüssigen Mineralsäure befreit, dann wurde der Rückstand mit Alkohol versetzt und in dieses Gemisch Salzsäuregas geleitet; aus den salzsauren Aminosäureestern wurden durch Behandeln mit Alkali oder Alkalicarbonat die freien Ester gewonnen und diese durch fraktionierte Destillation in einem geringeren und stärkeren Vakuum in verschiedene Gruppen zerlegt. Hieraus ließen sich dann durch Verseifen mit Wasser oder Baryt die freien Aminosäuren durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel, durch fraktionierte Kristallisation und auf sonstigen mühsamen Wegen trennen und rein darstellen. Auf diese Weise sind von E. Fischer, E. Abderhalden, Hofmeister, A. Kossel, Osborne, E. und H. Salkowski u. a. in den Proteinen folgende Verbindungen nachgewiesen:

| Aliphatische Reihe.                    |  | Homocyclische Reihe.                                  |
|--|--|---|
| 1. Monoamino-<br>monocarbon-<br>säuren | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Glycocoll} \\ \delta\text{-Alanin} \\ \delta\text{-Valin} \\ \text{l-Leucin} \\ \delta\text{-Isoleucin} \end{array} \right.$ | 1. Phenol   |
|  |  | 2. Kresol   |
|  |  | 3. Phenylelessigsäure                                 |
|  |  | 4. l-Phenylalanin                                     |
|  |  | 5. Paraoxyphenylelessigsäure                          |
| 2. Amino-oxy-<br>monocarbon-<br>säure  | $\left\{ \begin{array}{l} \text{l-Serin(Amino-} \\ \text{milchsäure)} \end{array} \right.$   | 6. Tyrosin-Paraoxyphenyl- $\alpha$ -aminopropionsäure |
|  |  | 7. Indol, Skatol                                      |
| 3. Monoamino-<br>dicarbon-<br>säuren   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{l-Asparagin-} \\ \text{säure} \\ \delta\text{-Glutamin-} \\ \text{säure} \end{array} \right.$                                | 8. Skatolcarbonsäure                                  |
|  |  | 9. Skatolessigsäure                                   |
|  |  | 10. l-Prolin-Pyrrolidin- $\alpha$ -Carbonsäure        |

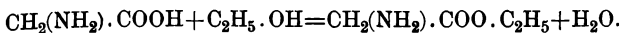
| Aliphatische Reihe.  | Homocyclische Reihe.                                     |
|--|--|
| 4. Diamino-<br>monocarbon-<br>säuren                                     | } Lysin<br>Histidin<br>Arginin                           |
| 5. Diamino-trioxy-dodekan-<br>säure                                      |  |
| 6. Schwefelhalt. Aminosäuren,<br>Cystein u. Cystin, Thioamino-<br>säuren |  |
| 7. Glucosamin (Chitosamin)   | 11. l-Oxyprolin  |
|  | 12. l-Tryptophan-Indol- $\alpha$ -Amino-<br>propionsäure |
|  | 13. Pyridin  |

Im ganzen hat man durch Hydrolyse 70–80% des Proteinmoleküls wiedergefunden bzw. aufgeklärt. Diese Spaltungserzeugnisse treten mehr oder weniger stets auf, mögen die Proteine durch Salz- oder Schwefelsäure, durch Enzyme oder durch Fäulnis (in und außerhalb des Körpers) zerlegt werden. Man kann also annehmen, daß sie in den Proteinen als Radikale oder gleichsam als Bausteine präformiert vorhanden sind. Aber mit vorstehenden bis jetzt isolierten 27 Einzelstoffen ist zweifellos die Menge der überhaupt vorhandenen Radikale im Protein noch nicht erschöpft. Denn nimmt man das mittlere Molekulargewicht der Spaltungserzeugnisse (nach den Diaminosäuren) zu rund 140, und das Molekulargewicht des Proteins zu 15000–17000 an, so müßten in einem Molekül mindestens 100–120 verschiedene Radikale bzw. Bausteine von dem Molekulargewicht der Diaminosäuren (oder Hexonbasen) vorhanden sein.

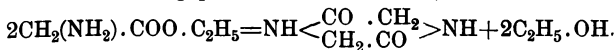
Nach W. Stempells mikrographischen Messungen mit ultraviolettem Licht ist der Durchmesser des vorwiegend aus einem chitinähnlichen Protein bestehenden Polfadens der Spore von *Nosema bombycis*  $< 0,017$ , die Wandstärke  $< 0,008$  ( $8\mu\mu$ ). Da letztere aber aus mindestens drei Lagen besteht, so würde das Proteinmolekül einen Durchmesser von höchstens  $2,6\mu\mu$  haben. Wenn hierin noch 100 Radikale anzunehmen sind, so besitzen letztere nur eine Größe, für welche wir keine Vorstellung mehr haben.

Aber mit der Spaltung (Analyse) der Proteine in ihre Radikale begnügte sich E. Fischer nicht, sondern er lieferte auch den experimentellen Beweis, wie sich aus letzteren durch Synthese, wenn auch noch keine wesensgleichen so doch den Proteinen ähnliche Verbindungen, die er Peptide nennt, aufbauen lassen. Die hierzu eingeschlagenen Wege waren verschiedene.

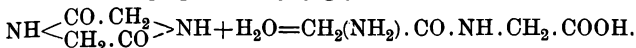
Nach dem einen Verfahren stellte er durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch (bzw. einen Lösung) von Aminosäure in Aethyl- oder Methylalkohol die Ester her, z. B.:



Aus dem Glycocoll-Aethylester entsteht durch Erwärmen auf 160–180° das Diketopiperacin, und Alkohol, nämlich:



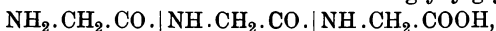
Durch Kochen mit Salzsäure wird der Piperacinring aufgespalten und das 1. Dipeptid, Glycylglycin erhalten:



Aus dem Glycylglycin läßt sich durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure der Aethylester  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  herstellen und durch Behandeln dieses Esters mit Chloracetylchlorid  $(\text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{COCl}$  erhält man den Chloracetylglycylglycinester  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2) \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , hieraus durch Verseifen mit Natronlauge das Chloracetylglycylglycin

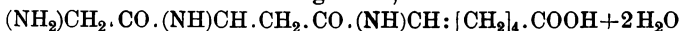


und durch Behandeln mit Ammoniak das Diglycylglycin

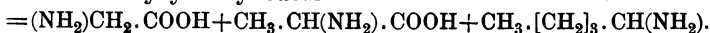


ein Tripeptid. Oder man verlängert die Kette am Carboxyl, indem man die endständige Gruppe  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$  überführt und hieran den Aminosäureester anlagert. Auf diese Weise hat es E. Fischer unter Benutzung auch anderer Aminosäuren als Glycocoll durch Verkettung bis zu einem Heptapeptid und zur Darstellung von 70 Polypeptiden gebracht. Je höher aber die Verkettung der Aminosäuren steigt, um so schwieriger wird sie d. h. um so langsamer und unvollständiger verläuft die Reaktion, so daß es sich fragt, ob es möglich ist, auf diese Weise zu einem wirklichen Proteinmolekül mit unzähligen Verkettungen zu gelangen. Die Polypeptide zeigen aber alle Eigenschaften der Peptone, besonders auch die Biuretreaktion und zwar um so stärker, je höher die Verkettung ist. Hieraus kann schon gefolgert werden, daß die Proteine in der Tat durch Verkettung von Aminosäuren der verschiedensten Art entstehen müssen. Hierfür lassen sich aber noch andere Gründe anführen, nämlich:

1. Die Polypeptide werden durch Hydrolyse mit Säuren wieder in Aminosäuren übergeführt, z. B.



Glycylalanylleucin



Glycin

Alanin

Leucin COOH

Aber nicht nur durch Säuren, sondern auch durch dieselben Enzyme, welche die Proteine hydrolysieren, können die Peptide

wieder in die Aminosäuren übergeführt werden, z. B. durch Pankreassaft, die Enzyme des Blutplasmas usw. Indes verhalten sich die Polypeptide gegen die Enzyme und Blutplasmasorten verschieden; so kann Pankreassaft wohl Alanylglycin, Tetraglycylglycin, aber nicht Glycyllanin bzw. Diglycylglycin hydrolysieren. Wenn man die beiden racemischen Aminosäuren  $\delta$ -Alanin und  $\delta$ -Leucin verkuppelt, erhält man zwei Racemkörper und zwar:

B.  $\delta$ -Alanin =  $\delta$ -Leucin + l-Alanin = l-Leucin und A.  $\delta$ -Alanin = l-Leucin + l-Alanin =  $\delta$ -Leucin. Von diesen vier Kombinationen (je zwei in jedem Racemkörper) kann Pankreassaft nur das eine Dipeptid von A. nämlich  $\delta$ -Alanin = l-Leucin spalten, gegen die anderen Kombinationen ist er unwirksam. Das Plasma von Meerschweinchen spaltet Glycyltyrosin sehr rasch, das Plasma vom Pferd und Menschen jedoch gar nicht; gegen höhere Polypeptide ist das Plasma aller Tiere unwirksam. Die Polypeptide verhalten sich hiernach gegen Enzyme in ähnlicher Weise verschieden wie die Kohlenhydrate. Auch hier müssen wie bei den Kohlenhydraten die Enzyme zu den Polypeptiden wie Schloß und Schlüssel aufeinander passen.

2. Bei der Spaltung der Proteine werden analoge Kombinationen von Aminosäuren erhalten, wie sie in den Polypeptiden künstlich aufgebaut werden können. So liefert Seide — aus den Proteinen Fibroin und Sericin bestehend — bei der Hydrolyse die Dipeptide Glycylalanin und Glycyltyrosin, deren Eigenschaften mit denen der synthetisch dargestellten Dipeptide übereinstimmen. Man hat auch aus den Proteinen ein Tripeptid — z. B. aus Glycocoll, l-Tryptophan und  $\delta$ -Glutaminsäure bestehend — und ein Tetrapeptid — z. B. aus zwei Glycocoll und je einem Alanin und Tyrosin bestehend — hergestellt, die mit den synthetisch dargestellten Verbindungen viele Eigenschaften gemein haben, in anderen aber wieder davon abweichen, so daß für letztere eine andere Kombination als bisher gewählt werden muß, um für das ab- und aufgebaute Tri- bzw. Tetrapeptid gleiche Eigenschaften zu erhalten. E. Fischer nimmt einstweilen eine amidartige Bindung bei der Verkuppelung an, wobei sowohl Laktam- als Laktimbildung<sup>1)</sup> eintreten kann.

---

1) Unter Laktamform versteht man die Form  $\begin{array}{c} -\text{NH} \\ | \\ -\text{CO} \end{array}$ , bei der nur 1 H des Amids mit einer OH-Gruppe austritt, unter Laktimform die Form  $\begin{array}{c} -\text{N} \\ || \\ -\text{CO} \end{array}$ , bei der infolge Wasserabspaltung die beiden H der  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit O austreten.



3. Es gibt aber noch einen weiteren wichtigen Grund zur Annahme über die vorstehend angegebene Konstitution der Proteine, nämlich die Art ihres Ab- und Aufbaues im Tierkörper. Man nahm bisher an, daß die Proteine durch das Pepsin des Magensaftes im wesentlichen zu Proteosen (Albumosen) und durch das Trypsin der Pankreasdrüse weiter zu Peptonen abgebaut würden und daß diese genügend in Wasser löslich seien, um durch die Darmwandung zu diffundieren und in die Körpersäfte übergeführt zu werden, indem sie wieder zu Körperprotein umgewandelt würden. Diese Vorstellung ist jetzt nicht mehr aufrecht zu erhalten. Zunächst können die Peptone weniger abgebaut bzw. verwickelter zusammen gesetzt sein als die Proteosen<sup>1)</sup>. Dann hat man auch im Darminhalt (von Hunden) neben Peptonen stets Aminosäuren gefunden. Quantitativ lassen sich letztere im lebenden Körper aus zugeführtem Protein allerdings nicht oder kaum gewinnen, weil sie, wenn sie gebildet sind, gleichzeitig resorbiert werden. Wenn man aber das Mengenverhältnis der durch Hydrolyse abgespaltenen Nahrungs- und Körperproteine miteinander vergleicht, so zeigt sich, wie E. Abderhalden nachgewiesen hat, in vielen Fällen eine große Verschiedenheit. Die Proteine der Kuhmilch liefern z. B. die Spaltungserzeugnisse in ganz anderem Verhältnis als die Proteine des menschlichen Körpers. Wenn daher aus den Proteinen der Milch, die in den ersten Lebensmonaten das ausschließliche Nahrungsmittel des Menschen bildet, Körperproteine gebildet werden sollen, so müssen die einzelnen Aminosäuren in einem anderen Verhältnis wieder zusammengefügt werden, als sie in den Milchproteinen vorhanden sind und das läßt sich nur so erklären, daß letztere vorher im Verdauungswege vollständig abgebaut werden.

Hierfür hat E. Abderhalden auch eine Reihe indirekter Beweise beigebracht. Er behandelte z. B. Casein der Reihe nach mit Pepsin-Salzsäure, darauf nach Neutralisation mit Pankreassaft und weiter mit Darmsaft, um mit Hilfe des darin von Cohnheim nachgewiesenen Erepsins die letzten Reste Pepton, die vom Trypsin nicht angegriffen waren, abzubauen und in Aminosäuren überzuführen. Mit solchem tief abgebauten Protein ernährte nun Abderhalden wochenlang Hunde — im

---

1) Mit Proteosen (Albumosen) bezeichnet man diejenige Gruppe von hydrolysierten Proteinen, die mit Ammonsulfat (bzw. Zinksulfat) ausgefällt werden. E. Fischer hat aber einige Polypeptide mit 3 oder 4 Aminosäuren dargestellt, welche ebenfalls mit Ammonsulfat gefällt werden, während das noch verwickelter zusammengesetzte Pepton diese Reaktion nicht zeigt.

ganzen liegen bis jetzt 24 solcher Versuche vor —, indem er entweder natürliches Protein (meistens Fleisch) durch das abgebaute Protein ersetzte oder indem er letzteres an ausgehungerte Hunde verabreichte; in allen Fällen konnte er durch das vollständig abgebaute Protein nicht nur Stickstoffgleichgewicht, sondern auch meistens Stickstoffansatz bzw. Wiederherstellung des ursprünglichen Körpergewichtes erreichen. In einem anderen Falle konnte ein Knabe, der durch Genuß von Lauge eine ausgedehnte Verletzung der Speiseröhre mit nachfolgender Strikture hatte, durch rektale Ernährung mit durch Pankreas- und Darmsaft vollständig abgebautem Protein während 15 Tage nicht nur vor Stickstoffverlust geschützt, sondern auch unter Stickstoffansatz zur Körpergewichtszunahme gebracht werden.

Dieselben Ergebnisse wurden bei Hunden erzielt, wenn der Abbau des Proteins nicht durch die proteolytischen Enzyme, sondern durch 5—25%ige Schwefelsäure erfolgte.

Notwendig aber ist es, daß die sämtlichen Spaltungserzeugnisse, gleichsam Bausteine, dem Tiere zum Wiederaufbau geboten werden. Fehlt unter dem Aminosäuregemisch z. B. das Tryptophan, so gibt der Tierkörper Stickstoff von sich her; ohne Tryptophan also kann er nicht auskommen. Aus dem Grunde ließ sich auch bis jetzt mit abgebauter Seide oder abgebautem Leim allein kein Stickstoffgleichgewicht oder Stickstoffansatz beim Tierkörper erzielen, weil ihnen verschiedene Bausteine (Aminosäuren) fehlen, welche die Proteine enthalten, und die wir zum Teil noch nicht kennen.

Im übrigen aber ist der Tierkörper nicht auf dieses oder jenes Protein allein angewiesen; er kann seinen Stickstoff-(Protein-)bedarf aus den verschiedensten tierischen und pflanzlichen Proteinen decken; notwendig ist es nur, daß, wie schon gesagt, alle Bausteine (Aminosäuren) vorhanden sind, aus denen er seine Körperproteine je nach der Art und dem Bedürfnis in den verschiedensten Verhältnissen selbst wieder zusammenfügen kann. Hierdurch erklärt sich auch die stets gleichbleibende Zusammensetzung des Blutes wie der Zellen eines Tierkörpers und vielleicht auch die Vererbung der Eigenheiten einer bestimmten Art, indem das neugeborene Tier, dem schon durch die Placenta bestimmte Bausteine zugeführt wurden, schon ganz spezifisch gebaute Zellen mitbringt, deren Bau von nun an für die ganze weitere Entwicklung maßgebend ist. Denn alle tierischen — ebenso pflanzliche — Zellen enthalten proteolytische Enzyme und es ist anzunehmen, daß die im Verdauungskanal abgebauten und bei beziehungsweise nach Durchtritt durch die Darmwandung wieder auf-

gebauten Proteine in den Körperzellen nochmals abgebaut und mit den Bausteinen wieder solche Verbindungen wie Leim, Elastin und Keratin (Haare) aufgebaut werden können, die je nach dem Bedürfnis und der Art erforderlich sind.

Für diese Annahme spricht folgende Erscheinung: Das Disaccharid Saccharose z. B. wird bei der Verdauung in Glucose und Fruktose, also in ähnlicher Weise abgebaut wie das Protein in Aminosäuren usw. Normales Blutplasma verhält sich gegen Saccharose unwirksam. Führt man sie aber subkutan in das Blut ein, so wird sie wie bei der Verdauung abgebaut; man muß daher annehmen, daß, wenn die Saccharose, gleichsam als Fremdkörper, direkt in das Blut gelangt, aus seinen Zellen Enzyme an das Blutplasma abgegeben werden, die die Spaltung bewirken. Dasselbe ist bei den Proteinen der Fall. Wenn man z. B. Blut durch den Mund in den Darmkanal einführt, so werden seine Proteine völlig zerlegt, wieder zu Proteinen aufgebaut, wie sie dem Körper eigen sind, und das Blut dieses Tierkörpers zeigt keine abnormen Eigenschaften. Ganz anders aber verhält sich das letztere, wenn dem Tiere, z. B. Kaninchen, fremdes Blut, z. B. von einem Hunde unter die Haut gespritzt, also mit Umgehung des Darmkanals in den Kreislauf gebracht wird. Das Blutplasma des Kaninchens zeigt alsdann nach einiger Zeit die Eigenschaft, bei Zusatz von Hundeplasma einen Niederschlag hervorzurufen und ist imstande, die roten Blutkörperchen des Hundes so zu verändern, daß der Blutfarbstoff aus ihnen austritt. Fügt man zu dem Blutplasma des Kaninchens Blutplasma z. B. vom Pferd, so treten die genannten Reaktionen nicht ein; sie sind ganz spezifisch für die Blutart, die unter die Haut gespritzt worden ist. Von diesem Verhalten machen wir jetzt schon in dem biologischen Verfahren den umfangreichsten Gebrauch, um Blutflecken für gerichtliche Beweiserhebungen, Verfälschungen von Wurst mit Pferdefleisch usw. nachzuweisen. Das Blut zerlegt die ihm direkt zugeführten fremden Proteine mit Hilfe von aus den Körperzellen zuwandernden Enzymen, aber in anderer Weise als der Darm; es bilden sich und verbleiben in dem Blutplasma des geimpften Tieres aus den oder durch die Fremdkörper Stoffe, die sich letzteren gegenüber außerhalb des Tierkörpers in ähnlicher Weise verhalten wie die Antitoxine gegen die Toxine.

Man hat auch vielfach die Frage aufgeworfen, ob es zweckmäßiger sei, bei Bleichsüchtigen das Eisen in organischer Bindung z. B. von Hämatin oder in unorganischer Bindung zu verabreichen; für das Hämatin machte man geltend,

daß es nach einfacher Lösung im Darm unter weiterer Aufnahme von Globin direkt zu Blutfarbstoff werden könne. Da aber das sehr verwickelt aufgebaute Hämatin in derselben Weise wie die Proteine vollständig abgebaut werden muß, so ist die Zuführung von Eisen in einfacher unorganischer Bindung zweifellos wirksamer, welche Voraussetzung auch durch viele tatsächliche Beobachtungen bereits bestätigt worden ist.

Zum Schlusse begründete der Vortragende noch die Unentbehrlichkeit einer gewissen Mindestmenge Protein in der Nahrung des erwachsenen Menschen, und daß es nicht zulässig sei bzw. zu unrichtigen Maßnahmen führen müsse, wenn, wie das jetzt vielfach geschehe, der Nahrungsbedarf des Menschen nur in Wärmewerten (Calorien) ausgedrückt werde.

2. Privatdozent Dr. Tobler:

**Über den Begriff der Symbiose.**

---

**Sitzung vom 30. Juni 1910.**

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

Anwesend 60 Mitglieder.

1. Kreisarzt Dr. Besserer:

**a) Gedächtnisworte auf Robert Koch.**

Einer der größten Vermittler zwischen Naturwissenschaft und praktischer Medizin ist mit Robert Koch dahingegangen. Seine Eigenart beruht neben der allen genialen Männern gemeinsamen Schärfe in der Erfassung und Durchführung eines Problems in der geradezu intuitiven Klarheit, mit der Koch aus seinem Forschungsergebnis den für die Praxis jeweilig bedeutendsten Kern herauszuschälen und danach den weiteren Arbeitsplan zweckmäßig einzuschränken wußte. Diese Mischung theoretischer Gründlichkeit mit vollendetem Durchschauen der Erfordernisse des Tages bedingt in erster Linie mit seine Weltberühmtheit, bedingt aber auch die mancherlei Angriffe, die von beiden Seiten — von der Theorie und von der Praxis her — in Verkennung seiner eigenartigen Mittlerstellung gegen seine Schlußfolgerungen sich richteten. Auf dem Gebiet der Seuchenprophylaxe, das er recht eigentlich neu mit erschaffen, stets als unbestrittener Meister anerkannt, hat er von seiten der Klinik nach anfänglich enthusiastischer Anerkennung lange unter schwerer Verkennung zu leiden gehabt, die nun freilich seit Jahren wieder gerechter Würdigung gewichen ist. Im tiefsten Grunde beruht dies schwankende Beurteilen eben in Kochs

überragender Größe. Seine verblüffenden Entdeckungen drangen anfangs nicht nur in die Hygiene, die sie ja restlos aufnehmen konnte, sondern auch in die Klinik zu schnell ein und mußten auf die Dauer mit dem im Prinzip anders gearteten klinischen Denken in einen gewissen Widerstreit geraten, ehe sie dann dauernd adoptiert wurden. Ein Vergleich mit dem Wirken Rudolf Virchows auf die Klinik liegt nahe, das in gewissem Sinne einen Gegenpol zu Robert Kochs Lebenswerk bedeutet.

Vortr. erörtert — von dem berühmten Vortrag über die Ätiologie der Tuberkulose im Jahre 1882 ausgehend — an der Hand einiger der wichtigsten allbekanntesten Großtaten Kochs die Eigenart seiner Arbeitsmethode, seine von allem Dogmatismus so fernliegende Klarheit, die Notwendigkeit scharfer Stellungnahme im praktischen Seuchenbekämpfungsplan bei aller Anerkennung theoretischer Zweifel, schildert dann kurz durch Gegenüberstellung alter und moderner Seuchenbekämpfung, was wir Koch alles verdanken.

#### **b) Die beiden Typen der Säugetiertuberkelbazillen (typus humanus und bovinus) und ihre Bedeutung für die menschliche Tuberkulose.**

Vortr. gibt ein Referat über die Hauptpunkte dieser seit Kochs Vortrag im Jahre 1901 für die Tuberkulosebekämpfung akut gewordenen, noch immer nicht völlig erledigten Frage. Gerade das Studium der umfangreichen Literatur läßt erkennen, wie das Hereintragen schwieriger theoretischer Probleme in eine von Koch zweifellos nur im praktischen Sinne aufgefaßte Schlußfolgerung Verwirrung stiften kann. Versuche, z. B. zwei different wachsende Tuberkelbazillenstämme durch künstliche Maßnahmen mehr oder minder schnell zu identischem Verhalten zu zwingen, sind sicher sehr bedeutsam, haben aber zunächst mit der hier interessierenden Frage wenig oder nichts zu tun, so lange nicht wahrscheinlich gemacht wird, daß solche Umwandlung auch unter natürlichen Bedingungen erfolgt. Hierfür fehlt bisher noch jeder Anhalt, besonders wenn man die notwendigen Kontrollen fordert, um vor Täuschungen durch Mischkulturen gesichert zu sein. Schwierigkeiten entstehen weiter, wenn Mittelformen zwischen beiden Typen angenommen werden auf Grund von Versuchen, die nicht peinlich genau den Versuchen nachgebildet sind, die die Verteidiger der Typentrennung angestellt haben, vor allem, wenn vergessen wird, daß Bazillenkultur, Kaninchenversuch u. dgl. nur Ersatzmittel für den eigentlich entscheidenden Rinderversuch darstellen, der stets anzustellen ist, wenn zweifelhafte Verhältnisse vorliegen,

d. h. ehe ein Übergangstypus angenommen wird. Votr. geht auf Grund eigener, noch nicht abgeschlossener Versuche auf die Schwierigkeiten ein, die nicht zu selten bei der Beurteilung einer Bazillenkultur durch schubweises Wachstum sich einstellen können während der Kaninchenversuch wieder durch interkurrente, schwer nachweisbare Seuchen gestört werden kann. Allgemein anerkannt wird jetzt wohl, daß die große Mehrzahl aller frisch gezüchteten Stämme sich ohne nennenswerten Zwang einer der beiden Typen unterordnen läßt, deren Erkennungsmerkmale allerdings auch im Laufe der Jahre von den Verteidigern der Typentrennung etwas modifiziert worden sind. Besonders wichtig ist weiter, daß bisher — abgesehen von einem einzigen Fall — noch niemals rindervirulente Stämme aus dem Material von typischer Lungenschwindsucht gezüchtet werden konnten. Für eine langsame Umwandlung der Bazillen im Menschenkörper, etwa auf dem Wege vom Darm zur Lunge und speziell in der Lunge selbst, spricht z. Z. nichts, manche Beobachtung über hartnäckiges Festhalten der Eigenart im Menschenkörper durchaus dagegen. Es ist in den ersten Jahren zu sehr nach primären Darmtuberkulosen gefahndet worden, die Lungenschwindsucht trotz ihrer das Seuchenbild fast allein beherrschenden Bedeutung in den Hintergrund getreten, sonst wäre der Prozentsatz des Vorkommens boviner Tuberkelbazillen beim Menschen in der Literatur wohl noch geringer. Leider erschwert die Differenz der Ansichten über die Infektionswege der Tuberkulose noch manche Frage. Hält man aber die Ergebnisse der Krankenstatistik (auf die Sammelforschung des Reichsgesundheitsamts über den Zusammenhang zwischen dem Genuß roher Kuhmilch und Tuberkulose geht Votr. speziell ein) mit dem Ergebnis der bakteriologischen Untersuchungen zusammen, so kann man heute wohl sagen, daß eine überwiegende Wahrscheinlichkeit für die Typentrennung und für die relativ geringe Bedeutung des typus bovinus der Tuberkelbazillen bei der Entstehung menschlicher Tuberkulose, besonders aber der Lungentuberkulose spricht.

## 2. Stabsarzt Dr. Noetel:

Vortragender, der sich das Thema gestellt hat:

### **Kochs Verdienste um die Erkennung und Bekämpfung tropischer Krankheiten,**

betont im einzelnen Ks. Errungenschaften, betreffend:

#### 1. Malaria.

a) Genaue Feststellung morphologischer Unterschiede zwischen den Formen der Tertiana, Quartana und Tropica,

b) Klärung der Frage der Epidemiologie der Malaria durch den Nachweis, daß die Gameten im Mückenmagen nur bei höherer Temperatur zur Entwicklung gelangen.

c) Feststellung der Tatsache, daß bei Malaria natürliche Immunität nicht in Frage kommt, durch Massenuntersuchungen von kleinen Kindern, welche sämtlich verseucht befunden wurden.

d) Erprobung des als Heilmittel der Malaria bereits bekannten Chinins als Prophylacticum, Durchführung der Chininprophylaxe im großen Maßstabe in verseuchten Bezirken.

## 2. Rinderpest.

Einführung des ersten erfolgreichen Schutzimpfungsverfahrens durch Verwendung der Galle kranker Tiere.

## 3. Bezüglich der Piroplasmosen.

a) Allgemeine Erweiterung der Kenntnisse des Entwicklungsgangs der Parasiten im Zwischenwirt.

b) Küstenfieber: Feststellung verseuchter Bezirke. Feststellung des Entwicklungsgangs, und der biologischen Eigentümlichkeiten des Zwischenwirts der Parasiten.

Aufstellung eines wirksamen Bekämpfungsplanes unter Zugrundelegung der Tatsache, daß in erster Linie die geschlechtsreife Zecke, viel weniger jedoch ihre Vorstadien (Larven, Nymphen) als Übertrager der Krankheit in Frage kommen.

## 4. Trypanosomen-Krankheiten.

a) Entdeckung sexueller Formen der Parasiten im Zwischenwirt, deren allgemeine Anerkennung freilich noch aussteht.

b) Feststellung konstanter Unterscheidungsmerkmale zwischen einzelnen Trypanosomenarten.

c) Schlafkrankheit. Feststellung der Unterarten der zur Familie der Musciden gehörigen Gattung Glossina, welche als Zwischenwirt in Betracht kommen.

Feststellung ihrer Lebensbedingungen, namentlich ihres vorwiegenden Aufenthaltes im Buschwald am Wasser und ihre Vorliebe für Krokodilblut.

Ermöglichung der Verfeinerung des Nachweises spärlicher Trypanosomen durch Verbesserung der Blutuntersuchung.

Erprobung des Atoxyls zur Abtötung der Trypanosomen. Ermittlung der Stärke und Häufigkeit der Einspritzungen, welche die Parasiten abtöten ohne dem Patienten zu schaden.

Einführung einer systematischen Atoxylkur, Organisation und Errichtung von Stationen zur Bekämpfung der Schlafkrankheit.

Unterstützung der Bekämpfung durch Abholzung glosinenverseuchter Wälder und Vernichtung der Krokodilbrut.

Der Vortragende gibt gleichzeitig einen kurzen Abriß der wichtigen biologischen und morphologischen Merkmale der in Frage kommenden Protozoen an der Hand zahlreicher, von Prof. Stempell meisterhaft gefertigter und gütigst zur Verfügung gestellter Diapositive.

Er betont weiterhin die Mannigfaltigkeit der auf den ersten Blick schier unüberwindlich erscheinenden Hindernisse, die Koch mit der ihm eigenen zähen Energie überwand, oben-drein unter Preisgabe der eigenen Gesundheit, und betont zum Schluß, daß Kochs Verdienste um die Erkennung und Bekämpfung tropischer Krankheiten allein ihm einen Ehrenplatz unter den Männern der Wissenschaft und den Helfern der Menschheit sichert.

In kurzer anschließender Diskussion betont Prof. Stempell, daß von den Fachgelehrten Kochs Anschauungen auf dem Gebiet der Protozoenkunde nicht durchweg geteilt würden, daß aber seine zweifellos sehr erfolgreiche Wirksamkeit um so höher anzuschlagen sei, als Koch sich vollkommen als Autodidakt in dieses komplizierte, stellenweise noch recht dunkle Gebiet eingearbeitet habe.

---

### **Sitzung vom 29. Juli 1910.**

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

Anwesend 45 Mitglieder.

1. Prof. Dr. Meinardus berichtet über einige **neuere Ergebnisse der Südpolarforschung**<sup>1)</sup>.

Nach einem kurzen Überblick über die Erfolge der letzten großen Südpolarexpeditionen geht der Vortragende näher auf die Eisverhältnisse der Antarktis ein. Die niedrige Sommer-temperatur ist der wirkungsvollste Faktor für die Ausbreitung und den Fortbestand der großen Inlandeisdecke, die den süd-polaren Landmassen auflagert und von ihnen aus in das Meer hinausströmt. Die Schneegrenze liegt ständig außerhalb der mit Eis überzogenen Gebiete, die Ernährung des Inlandeises

---

1) Einige der folgenden Ausführungen sind in dem vom Verf. bearbeiteten III. Bande des Werkes: Die Deutsche Südpolarexpedition 1901—03 (Berlin 1911) eingehend dargestellt.



findet also keine Unterbrechung; auch im Sommer fällt der Niederschlag in Form von Schnee. Schmelzvorgänge sind beschränkt. Dagegen hat die Verdunstung eine Ablation der Eisdecke nur an solchen Stellen zur Folge, wo der Wind stark und die Ablagerung von Schnee gering ist. In unebenem Gelände, dort z. B. wo Eisberge von der Küste in Eisfeldern eingeschlossen sind, hat man Stellen der Verdunstung und der Schneeanhäufung nahe beieinander. Im ganzen überwiegt aber anscheinend der Niederschlag die Verdunstung, so daß das Wachstum des Eises im allgemeinen bis über die Küstengebiete hinaus stattfindet. Ferner erfährt das über dem Flachseegebiet der Antarktis lagernde sogenannte Schelfeis, mag es nun von der antarktischen Inlandeisdecke abgestoßen sein oder aus Meer-eisschollen bestehen, durch Schneeniederschlag an vielen Stellen noch eine Vermehrung und Verstärkung.

Nach den Ergebnissen der Deutschen Expedition, die wegen der freien Lage ihrer Station an einer einfach verlaufenden Küstenlinie (90° ö. L., 66° s. Br.) in besonderem Maß geeignet sind, verallgemeinert zu werden, wird das antarktische Festland von einer Zone zyklonaler östlicher Winde umgeben, die aus den niederen Breiten Wärme, Feuchtigkeit und Niederschläge herbeiführen. Südlich von dieser antarktischen Randzone wollte man bisher an Stelle des zyklonalen den antizyklonalen Witterungscharakter vorherrschend sein lassen. Diese Annahme ist aber nur für solche Gegenden berechtigt, welche nicht hoch ansteigen. Denn hochgelegene Gebiete der Antarktis ragen über das Gebiet der nicht sehr mächtigen Antizyklone hinaus in die Regionen des west-östlich rotierenden Polarwirbels hinein. Da die mittlere Höhe der Antarktis nach den Bestimmungen des Vortragenden mindestens 2000 m beträgt, die Antizyklone aber höchstens bis 2000 m Höhe hinaufreicht, so muß in der Tat der größte Teil des Südpolargebiets in das Gebiet der oberen Westwinde eintauchen. Mit dieser Schlußfolgerung ergibt sich auch die Möglichkeit, die Vereisung der inneren Teile der Antarktis zu erklären. Denn durch die westlichen Winde der oberen Schichten, die übrigens örtliche Richtungsverschiedenheiten aufweisen, kann Wasserdampf in das Südpolargebiet hineingeführt und dann an den entgegenstehenden Hochgebirgen und Hochflächen des Innern kondensiert werden. Mit der älteren Auffassung von einer Antizyklone über dem Südpolarkontinent ist die Bildung und Fortexistenz einer ausgedehnten Inlandeisdecke nicht verträglich.

Das vom Inlandeis überzogene Gebiet empfängt einen Überschuß des Niederschlages über die Verdunstung, der durch

die zentrifugale Bewegung des Eises in den Randgebieten exportiert wird. Die Größe dieser Bewegung konnte am besten im Forschungsbereich der Deutschen Expedition festgestellt werden, weil dort die Bewegungsverhältnisse des Eises am wenigstens durch orographische Besonderheiten gestört waren. Das jährliche Maß der Bewegung stellte sich nach den Messungen v. Drygalskis am Gaussberg auf 50 m in fünf Monaten, also auf 120 m im Jahr. Eine andere Bestimmung liegt aus dem Bereich der großen Eisbarriere im Süden des Rossmeeres vor. Hier verschob sich nach Shackletons Angaben ein auf dem Eis angelegtes Depot in  $13\frac{1}{2}$  Monaten um 550 m nordwärts; das entsprach einer jährlichen Bewegung von rund 500 m. Berücksichtigt man, daß das Rossmeer im Süden vermutlich von drei Seiten her, nämlich vom Viktorialand, vom König-Eduard-VII.-Land und aus dem südlichsten Abschluß dieser Meeresbucht, Zuflüsse von Inlandeis erhält, so erscheint der erwähnte große Betrag der Eisbewegung an dieser Stelle im Vergleich zu der Küste von Kaiser-Wilhelm-II.-Land wohl erklärlich. Vielleicht entfällt auf jedes der drei Zuflußgebiete der Eisbarriere nur der dritte Teil der ganzen resultierenden Bewegungsgröße, also etwa 170 m, ein Wert, der mit Drygalskis Wert von 120 m kommensurabel ist. Als mittleres Maß der Bewegung des Inlandeises in seiner Randzone mag daher nach der heutigen, allerdings noch wenig zureichenden Grundlage 150 m im Jahr angenommen werden.

Um nun den Eishaushalt des eisbedeckten Südpolargebiets zu ermitteln, bedarf es noch der Kenntnis der mittleren Mächtigkeit des Eisstroms und der Länge der Küstenlinie, über welche hinaus das Eis vordringt. Als mittleres Maß für die Eisberghöhe am Inlandeisrand kann wohl 35 m über dem Meeresspiegel angenommen werden. Wenn das Verhältnis der emporragenden zur untergetauchten Eismasse 1:6 gesetzt wird, ergibt sich dann eine Mächtigkeit des Eisstroms zu  $7 \times 35$  oder rund 250 m. Die Länge der antarktischen Landgrenze beträgt nach den heutigen Annahmen etwa 17000 km. Mit diesen Werten berechnet sich das jährlich ins Meer hinausgeschobene Inlandeisvolumen zu  $0,150 \times 0,250 \times 17000 = 640$  cbkm. Dem entspricht unter der soeben angeführten Voraussetzung über die Eintauchtiefe ein Wasservolumen von rund 550 cbkm. Dieser Wert bezeichnet aber auch zugleich den jährlichen Überschuß des Niederschlages über die Verdunstung innerhalb der vereisten Landmassen. Das Areal der letzteren stellt sich auf etwa 13 bis 14 Millionen qkm. Die mittlere jährliche Niederschlagshöhe in der Antarktis ist (nach Abzug der Verdunstungshöhe) also

rund 40 mm. Der Niederschlagsüberschuß, der zur Unterhaltung der gemessenen Inlandeisbewegung erforderlich ist, erscheint also sehr klein, kleiner als man wohl vermuten konnte. Aber die Größe der Fläche, auf welcher dieser geringe Überschuß vorhanden ist, tritt als Faktor hinzu, so daß die Eisausfuhr doch erheblich wird. Wie groß der Niederschlag und die Verdunstung für sich allein im Südpolargebiet sind, bleibt bei dieser Frage unentschieden und gleichgültig, denn es kommt für den Abfluß nur die Differenz beider in Betracht.

Die abgeleiteten Größen gelten nur unter der Annahme einer Klimakonstanz. Änderungen des Klimas beeinflussen den Eishaushalt sehr wesentlich. Die geringste einseitige Änderung der Differenz Niederschlag-Verdunstung muß für den Eisexport im Randgebiet schon eine sehr erhebliche Wirkung haben, weil die zwar kleine Differenz mit dem großen Areal der Antarktis multipliziert wird, um die Eisproduktion im Nährgebiet zu berechnen. Die Eisverhältnisse am Rande der Antarktis bieten daher einen ganz empfindlichen Maßstab für Änderungen des Klimas im Bereich des Südpolargebiets. Sekulare Schwankungen im Verhältnis der Niederschlags- zur Verdunstungsmenge müssen in potenziertem Maße im Randgebiet der Antarktis die Mächtigkeit des Inlandeises und die Geschwindigkeit seiner Bewegung beeinflussen. Unperiodische und kurzperiodische Schwankungen der Witterung werden dabei ganz eliminiert erscheinen, denn das große Nährgebiet des Inlandeises und die Langsamkeit seiner Bewegung gleichen diese Unregelmäßigkeiten aus. Nur langdauernde Klimaänderungen unperiodischer und periodischer Art erhalten Einfluß auf den Gesamthaushalt des Gebiets und prägen sich in dem wechselnden Verhalten der Eisbewegung an seinem Rande aus. Es gibt wohl kaum ein Gebiet der Erde, welches geeigneter wäre, Aufschluß über die Frage solcher Klimaänderungen zu geben als die Antarktis, auch wenn man nur ihre randlichen Zonen der exakten Forschung unterzieht.

Daß solche Änderungen wirklich stattfinden, ergibt sich auch schon deutlich aus den Beobachtungen an der Küste des Viktorialandes und der Westantarktis, an denen man „tote“ Eismassen vor den Zungen der Inlandeisströme gefunden hat. Dieser Zustand deutet darauf hin, daß die Ernährung der Inlandeismassen nicht mehr ausreicht, um diese bis zu der früher eingehaltenen Grenzlinie vorzuschieben.

Ob es aber berechtigt ist, in diesem jetzigen anscheinenden Rückzug noch das späte Stadium einer seit der Eiszeit stattfindenden Abnahme der Vereisung zu sehen, erscheint fraglich,

da nach Ansicht des Vortragenden die seit der letzten Eiszeit-epoche verflossene Zeit zu lang ist, um noch heute im Rückgang der Vergletscherung des Südpolargebiets zum Ausdruck zu kommen. Allerdings wird der auf die innersten Teile des Südpolargebiets fallende Schnee wohl tausende von Jahren gebrauchen, bis er den Inlandeisrand erreicht, aber die größte Masse des Eises, das den Inlandeisrand zusammensetzt, wird vermutlich aus Schnee gebildet sein, der in den randlichen Gebieten selbst gefallen ist, also einen kürzeren Weg zurückgelegt hat. Auf den zurückliegenden Teilen kann wegen der niedrigen Temperaturen, die dort in der hohen geographischen Breite und auf den Hochflächen herrschen, die Ernährung des Inlandeises nur verhältnismäßig klein sein. Die erwähnten Anzeichen eines verminderten Eisexports dürften daher auch wohl nur auf eine Klimaschwankung sekundärer Art hinweisen, deren wirksame Phase freilich um mehrere hundert Jahre zurückliegen kann.

## 2. Prof. J. Plafmann:

Wenn zwei Fixsterne, die einander umkreisen, an der Sphäre so eng zusammenstehen, daß das Fernrohr sie nicht trennen kann, so ist in manchen Fällen die Möglichkeit einer Auflösung auf anderem Wege gegeben. Entspricht nämlich der scheinbaren Enge des Paares auch eine wirkliche, so werden vermutlich die beiden Sterne einander mit sehr großer Schnelligkeit umlaufen, da diese zufolge dem dritten Keplerschen Gesetze mit der Annäherung rasch zunimmt. Und ist nun die Bahnebene des Paares nur wenig gegen die Gesichtslinie geneigt, so rückt in einer gewissen Phase der eine Stern, etwa der Hauptstern, mit großer Geschwindigkeit von uns ab, wodurch seine Spektrallinien dem Dopplerschen Prinzip gemäß alle nach Rot verschoben werden; der andere Stern kommt uns in derselben Phase näher und verschiebt dadurch alle seine Linien nach Blau. Nach einem halben Umlaufe haben wir die entgegengesetzte Phase, und der Sachverhalt hat sich umgekehrt.

Seit etwas mehr als 20 Jahren hat man bei zahlreichen Sternen veränderliche Radialbewegungen aus Linienverschiebungen erschlossen, und gegenwärtig kennt man sogar schon eine angesichts der Schwierigkeit der Messungen groß zu nennende Anzahl von mehr oder weniger gut bestimmten Bahnelementen. Ein amerikanischer <sup>1)</sup> und ein deutscher <sup>2)</sup> Astronom

1) A comparative study of spectroscopic binaries. Publ. of the Allegheny Observatory I 21, datiert vom 24. Februar 1910. By Frank Schlesinger and Robert H. Baker.

2) Zur Statistik der spektroskopischen Doppelsterne. Astro-

haben nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander eine Statistik dieser spektroskopischen Sternpaare aufgemacht und zu theoretischen Folgerungen benutzt. Es sei das Wichtigste aus diesen Arbeiten in aller Kürze mitgeteilt.

Die Bestimmungen haben sich auch auf die Exzentrizitäten der elliptischen Bahnen erstreckt; von diesen hängen ja die wechselnden Geschwindigkeiten auch ab, nicht nur die vorhin betrachteten Maximalwerte, sondern auch die Beträge in allen zwischenliegenden Phasen. Schlesinger teilt die Sternpaare in vier Gruppen: die veränderlichen Sterne<sup>1)</sup> vom Typus  $\delta$ -*Cephei*, die Sterne vom frühen Spektraltypus (Siriuspektrum), die von fortgeschrittenerem Spektraltypus und endlich die visuellen Paare. Es ergab sich als erstes Gesetz, daß bei den spektroskopischen Paaren die geringen, bei den visuellen die mittelgroßen Exzentrizitäten überwiegen; die wenigen  $\delta$ -*Cephei*-Sterne nehmen eine Mittelstellung ein. Ordnete man ferner, und zwar zunächst unter Ausschluß der letztgenannten, die Objekte nach der Periodenlänge, so zeigte sich, daß zu den größeren Perioden auch die größeren Exzentrizitäten gehören. Allerdings steigt die Reihe hier sprunghaft und mit Rückschlägen an, die aber das Gesamtergebnis nicht ändern. Nur zwei Ausnahmen fallen sehr auf: der Polarstern mit der großen Exzentrizität 0,2 bei der kurzen Periode von 4 Tagen und *Capella* mit dem kleinen Werte 0,02 bei der langen Umlaufzeit von 104 Tagen. Diese beiden Sterne sind sonnenähnlich. *Capella* stimmt mit unserem Tagesgestirn im Spektrum sehr genau überein, obgleich sie eine viel größere Masse hat; vermutlich ist sie unter sehr günstigen Verhältnissen auch visuell trennbar, stellt also einen Grenzfall dar. Von den  $\delta$ -*Cephei*-Sternen sind nur neun spektroskopisch als doppelt erkannt; wahrscheinlich sind sie es alle, aber unsere Instrumente reichen noch nicht zum Nachweise hin. Eine engere Beziehung zwischen Exzentrizität und Periode weisen sie nicht auf. Das Wachstum der Exzentrizität mit der Periode lassen auch die visuellen Paare gut erkennen.

Miller Barr<sup>2)</sup> hatte vor einigen Jahren behauptet, aus den

---

nomische Nachrichten 4415—4416, datiert vom 28. Februar 1910. Von H. Ludendorff.

1) Vergl. über die veränderlichen Sterne unseren auf der Versammlung in Hamm gehaltenen Vortrag, abgedruckt im 65. Bande der Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens, Bonn, 1908.

2) Journal of the Royal Astronomical Society of Canada, II (1908), p. 70.

berechneten Bahnen ließe sich ableiten, daß das sog. Periastron, also der Punkt, wo der Begleiter dem Hauptstern am nächsten ist, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle jenseits der auf der Gesichtslinie senkrecht stehenden Ebene liege. Da jedoch eine solche Beziehung den Gesetzen des Zufalls widerspreche, so müsse in den Beobachtungen ein systematischer Fehler stecken geblieben sein. Dem wird von Schlesinger und Ludendorff nachdrücklich widersprochen. Barr habe die  $\delta$ -Cephei-Sterne mitgenommen, bei denen besondere Verhältnisse obwalteten, und außerdem ein paar zweifelhafte Objekte; nach Ausschluß all dieser Sterne komme das fragliche Gesetz nicht mehr in Betracht.

Von den 61 spektroskopischen Sternpaaren, bei denen Schlesinger die Bahnelemente für verbürgt hält, zeigen nur 15 periodische Linienverdopplungen, also die Spuren zweier Spektren. Bei den übrigen ist das eine Spektrum zu schwach, und wir sehen nur Verschiebungen von Linien. In jenen 15 Fällen läßt sich das Massenverhältnis bestimmen, da sich die Schnelligkeiten des Umlaufs und damit die Verschiebungen nach dem Hebelsatze umgekehrt verhalten wie die Massen. Die Massen selbst lassen sich nicht bestimmen, man bekommt, da uns bei den spektroskopischen Paaren die Möglichkeit der Bestimmung des Winkels zwischen Bahnebene und Gesichtslinie fehlt, immer nur Funktionen von Masse und Winkel.

Die entwicklungsgeschichtliche Deutung der Ergebnisse, wie sie sich Schlesinger denkt, kann hier nur kurz angedeutet werden. Nach der Ansicht von G. Darwin hat ein Sternpaar ursprünglich einen einzigen Körper gebildet; es spaltete sich infolge der schnellen Achsendrehung in zwei, die sich, wenn das System überhaupt Bestand haben sollte, in nahezu kreisförmiger Bahn umeinander drehen mußten. Er legte dar, daß die Gezeitenreibung die Periode zunächst verlängern müsse, und der Amerikaner See fügte den Nachweis hinzu, daß auch die Exzentrizität hierbei wachse. Das stimmt also mit der Statistik. Aber noch mehr. Wenn der eine Stern erheblich kleiner ist, so wird er alle Stadien schneller durchlaufen als der andere; er wird also trotz seiner geringen Größe eine Zeitlang heller sein, dann aber rasch abfallen und aus dem Siriusstadium in das Sonnenstadium, zuletzt gar in das der roten Sterne übergehen, während die Lichtfülle des großen Sternes immer noch langsam steigen kann. Möglicherweise ist so die Farbenverschiedenheit bei den visuellen Paaren zu erklären und auch die große Verschiedenheit der Lichtstärke bei einzelnen von diesen. So hat der Siriusbegleiter die halbe

Masse des Hauptsterns, aber nur den zehntausendsten Teil seiner Lichtstärke.

---

### **Sitzung vom 13. Dezember 1910.**

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

Anwesend 50 Mitglieder.

1. Herr Dr. Scholl:

#### **Neuere Erfahrungen in der Wasserversorgung der Städte.**

Bei den städtischen Grundwasserversorgungen spielt die chemische Beschaffenheit des Wassers eine wichtige Rolle, außer den Härtebildnern sind besonders zu berücksichtigen die freie Kohlensäure sowie Eisen- und Manganverbindungen. Das Vorkommen der ersteren ist zwar lange bekannt, aber bisher wenig beachtet worden, was sich z. B. auch in den weitverbreiteten falschen Ansichten über ihre quantitative Bestimmung widerspiegelt; bei letzterer ist Phenolphthalein als Indikator zu verwenden, Rosolsäure liefert falsche Ergebnisse, und zwar um so mehr, je höher der Gehalt des Wassers an Bikarbonaten ist. Aggressiv ist nicht nur der gegen Rosolsäure saure Teil derselben, sondern die Gesamtmenge. Das Vorhandensein von freier Kohlensäure kann als eine nahezu allgemeine Eigenschaft des Grundwassers angesehen werden, da die Säure bei der Zersetzung der organischen Stoffe des Bodens entsteht und nur bei sehr hohem Kalk- und Magnesiumgehalt des Bodens vollständig gebunden wird. Als typisches Beispiel für die durch freie Kohlensäure im Wasserleitungswasser verursachten Schäden kann das Wasserwerk in Frankfurt a. M. dienen, wo sich ganz ähnliche Erscheinungen zeigten, wie in Münster im Lauf der Jahre 1909 und 1910. Die durch das Wasser hervorgerufenen Anfressungen der Leitungsrohre, Wassermesser, Zement- und Betonwände usw. verschwanden in Frankfurt erst, nachdem der Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure von 30 mg in 1 l auf ca. 2–5 mg herabgesetzt wurde. Es geschieht dies durch Filtration durch Marmor, bei welcher die Härte des Wassers von 1,5° auf 5° steigt. In Münster hat sich ein höherer Kohlensäuregehalt im Leitungswasser eingestellt, nachdem der Grundwasserspiegel auf dem Schöpfgebiet des Pumpwerks V (Hohe Ward) infolge zu starker Inanspruchnahme des Pumpwerkes stark abgesenkt war, wodurch weit entlegene Grundwassergebiete zum Ersatz des entnommenen Wassers herangezogen wurden und außerdem in den in der

Umgebung der Brunnen trockengelegten Bodenschichten stärkere Oxydationen eintraten. Mit dem Auftreten der freien Kohlensäure war eine erhebliche Steigerung des Gehaltes des Wassers an Härtebildnern und Eisenverbindungen sowie Sulfaten verbunden. Dabei zeigten die einzelnen Brunnen des Pumpwerkes V ein sehr verschiedenes Verhalten. Zur Entfernung der freien Kohlensäure kommen chemische und physikalische Verfahren zur Anwendung, und zwar bei den ersteren einerseits Zusatz von Chemikalienlösungen (Alkalihydroxyde bzw. -karbonate, Erdalkalihydroxyde), andererseits Filtration durch Marmor, bei den letzteren offene Rieselung oder Vakuumrieselung. Für die Schädigungen durch einen Gehalt des Wassers an Blei kann die Stadt Dessau als typisches Beispiel dienen. Aber nicht nur Blei, sondern auch Kupfer, Messing, Zink werden durch kohlenensäurehaltiges Wasser angegriffen. Über die schädlich wirkenden Bleimengen gehen die Ansichten stark auseinander, am richtigsten ist jedenfalls der Standpunkt, daß ein für den allgemeinen Gebrauch, auch für Kranke, bestimmtes Leitungswasser überhaupt kein Blei enthalten soll. Die Rostung des Eisens wird nicht nur durch Kohlensäure, sondern in erster Linie durch den gelösten Sauerstoff verursacht. Ein zu großer Gehalt des Wassers an Sauerstoff ist daher zu vermeiden. Stark eisenhaltige Grundwässer sind in der Regel frei von Sauerstoff, es gibt aber auch Wässer mit mittlerem Sauerstoffgehalt (etwa 3,5 mg), welche nennenswerte Mengen an Eisen (z. B. 0,9 mg) enthalten. In diesen scheint das Eisen kolloidal als Ferrihydroxyd gelöst zu sein. Als Verfahren zur Enteisung kommen in Betracht: Lüftung und Filtration, Bindung der Kohlensäure des Eisenoxydulkarbonates, Verwertung von agglutinierenden Stoffen (Aluminiumsulfat, Eisenoxychlorid). In Deutschland ist nur das erste Verfahren in verschiedenen Ausführungsformen im Gebrauch, und zwar in offenen und geschlossenen Systemen. Bei den letzteren sind sehr verschiedenartige Filterstoffe verwendet worden, es scheint aber gar nicht auf die chemische Beschaffenheit des Filters anzukommen, sondern nur auf die physikalische, d. h. die Art der Oberfläche. Auch ist die Zufuhr großer Luftmengen, wie z. B. 50 %, zwecklos, außerdem bringt sie technische Schwierigkeiten mit sich, da ein stark lufthaltiges Wasser Eisen angreift. Außer dem Eisen kann Mangan für den Wasserwerksbetrieb schädlich werden, wie sich namentlich in Breslau und in Dresden gezeigt hat, im letzteren Falle durch Begünstigung des Crenothrixwachstums. Die Ausscheidung des Mangans ist schwieriger als die des Eisens, bei offener Rieselung z. B. wird nur ein



Teil des Mangans entfernt. Eine Entmanganung ist einerseits durch Zusatz von Kalkwasser, andererseits durch die künstlichen Zeolithe (Permutit nach Gans), auch in Verbindung mit höheren Manganoxiden, möglich, indessen ist die allgemeine Brauchbarkeit dieser Verfahren für den Großbetrieb noch nicht erwiesen.

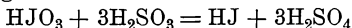
Prof. Dr. Thiel:

### **Ein Beitrag zur chemischen Reaktionskinetik.**

Daß chemische Reaktionen nicht momentan verlaufen, sondern stets eine wenn auch noch so kurze Zeit brauchen, ist eine Konsequenz der Molekularlehre. Es können hier aber die mannigfachsten Abstufungen zwischen unmeßbar kleinen und unmeßbar großen Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Zu ersterer Kategorie gehört z. B. die Wasserbildung aus Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit von Katalysatoren, zu letzterer die echten Ionenreaktionen in homogenen Systemen, soweit sie niedriger Ordnung sind. Dazwischen liegen dann die sehr zahlreichen Reaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit, die insbesondere auf dem Gebiete der organischen Chemie vorherrschen.

Relativ gering ist die Zahl der genauer studierten „Zeitreaktionen“, noch viel kleiner aber die solcher Vorgänge, die sich zu einer Demonstration der wichtigsten Tatsachen der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit eignen. Es kommen hier in Frage der Einfluß der Konzentration im Sinne des Massenwirkungsgesetzes, die Wirkung von Katalysatoren und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Theoretisch ist das Gebiet der Reaktionskinetik nur hinsichtlich der an erster Stelle genannten Beziehung bisher mit Erfolg umfassender bearbeitet. Insbesondere ist die spezifische Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten bei sonst vergleichbaren Bedingungen noch unerklärt. Während die Reaktionsmöglichkeit vom Standpunkte der Thermodynamik an das Vorhandensein eines arbeitsfähigen d. h. nicht im Gleichgewichte befindlichen Systems geknüpft erscheint, kommt für die Geschwindigkeit, mit der das System dem Gleichgewichte zustrebt, außer dem Abstände vom letzteren noch der „Reaktionswiderstand“ in Frage, der offenbar für die spezifische Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend, im übrigen aber noch ganz unbekannter Natur ist. Die Lösung dieses Problems schließt auch die Erklärung der ebenfalls noch dunklen Katalysatorenwirkungen sowie des Temperatureinflusses ein.

Außerdem ist aber auch der wahre Reaktionsverlauf in vielen Fällen noch zweifelhaft, wie sich aus der Diskrepanz zwischen dem zu erwartenden und dem tatsächlichen Einflusse der Konzentration der Reaktionsteilnehmer ergibt; hier können „pseudokatalytische“ Wirkungen vorkommen. In dieser Hinsicht ist z. B. auch die schöne und zur Demonstration so ausgezeichnet geeignete Landoltsche Zeitreaktion



noch keineswegs allseitig erklärt.

Das gleiche gilt von der im folgenden zu besprechenden Reaktion. In praktischer Hinsicht, d. h. was die Beobachtung und Demonstration anbetrifft, ist sie der Landoltschen Reaktion insofern unterlegen, als das einen bestimmten Reaktionsstand kennzeichnende Merkmal (die Verfärbung) nicht mit der überraschenden Plötzlichkeit in die Erscheinung tritt wie bei dieser. Gleichwohl kann sie, wie die folgenden Versuche zeigen sollen, unter geeigneten Bedingungen mit Erfolg zu Demonstrationszwecken verwandt werden.

Es handelt sich um die Ausscheidung von Nickelsulfid (und Kobaltsulfid) aus wässrigen Lösungen. Über diesen Gegenstand habe ich bereits vor einiger Zeit gemeinsam mit H. Ohl Versuche angestellt<sup>1)</sup>. Veranlassung dazu war die Beobachtung, daß das Ausbleiben der Braunfärbung mit Schwefelammonium entgegen der bisher gültigen Annahme kein sicherer Beweis für die Nickelfreiheit stark ammoniakalischer Lösungen (z. B. als Endreaktion bei der Nickelelektrolyse) ist<sup>2)</sup>. Die Reaktion kann vielmehr auch bei nicht mehr zu vernachlässigendem Nickelgehalte zunächst ausbleiben und erst mit einer je nach den Konzentrations- und Temperaturbedingungen größeren oder geringeren Verspätung eintreten. Die Ausscheidung des Nickelsulfids aus ammoniakalischer Lösung — offenbar in kolloider Form — erwies sich in so regelmäßiger Weise abhängig von den Reaktionsbedingungen, daß an eine allerhand Zufälligkeiten unterliegende Übersättigungserscheinung hier ebensowenig zu denken ist wie bei der Abscheidung aus saurer Lösung, die in der Regel nicht zu kolloiden Lösungen von einiger Beständigkeit führt, jedoch gleichfalls ein ausgesprochenes Zeitphänomen ist. Wegen der Analogie der Erscheinungen in ammoniakalischer und in saurer Lösung ist auch kein spezifischer Einfluß des Ammoniaks anzunehmen, die alkalische oder saure Reaktion der Lösung vielmehr im

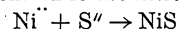
1) Z. f. anorg. Chem. **61**, 396 (1909).

2) Z. f. Elektrochem. **14**, 208 (1908).

wesentlichen nur als entscheidend für die Haltbarkeit des Kolloidzustandes anzusehen. Dementsprechend erhält man auch bei Gegenwart von Säuren recht beständige kolloide Lösungen, wenn man die ungünstige Wirkung der Säure durch Zusatz eines Schutzkolloids kompensiert. Der letztere bietet für die Beobachtung und Demonstration des Phänomens den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß der Beginn der Abscheidung viel sicherer erkannt werden kann, da sich die ersten Spuren festen Nickelsulfids dem Auge leicht entziehen, während das Kolloid wegen seiner recht großen Färbekraft schon in viel kleinerer Menge beobachtet werden kann.

Die hier vorliegenden Tatsachen machen es äußerst wahrscheinlich, daß wir es mit einer Reaktion zu tun haben, die in engstem Zusammenhange mit der bekannten Abnormität in dem Verhalten der Sulfide des Nickels und Kobalts gegen verdünnte Säuren steht. Wenn die letztere auch noch nicht endgültig aufgeklärt ist, so kann doch nach den Versuchen von Herz<sup>1)</sup> als sicher gelten, daß im wesentlichen eine Umwandlung der aus neutraler oder alkalischer Lösung mit Alkalisulfid primär ausfallenden leichter löslichen Form in eine viel schwerer lösliche vorliegt. Wenn beide Formen sich im festen Zustande gegenseitig nicht lösen, muß demnach die Umwandlung des unbeständigen, löslicheren Sulfids mit konstanter Geschwindigkeit zu Ende verlaufen, soweit die feste Phase in Frage kommt. In wässriger Lösung wird die Umwandlungsgeschwindigkeit von der momentanen Konzentration des gelösten unbeständigen Sulfids abhängen, das sich in bestimmtem Grade stets bilden muß, wenn irgendwo Ni<sup>++</sup> auf S<sup>''</sup> einwirkt.

Von diesem Gesichtspunkte läßt sich nun die Zeitreaktion zwischen Nickelsalzen und Sulfiden bzw. Schwefelwasserstoff folgendermaßen erklären. Die Reaktion



verläuft sicher unmeßbar schnell, wie alle anderen bimolekularen echten Ionenreaktionen. Dann kann der Stoff, dessen verspätete Ausscheidung als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit dient, auch nicht NiS sein, da es sich sonst nur um einen Übersättigungsvorgang handeln könnte, der schon oben aus bestimmten Gründen für äußerst unwahrscheinlich erklärt wurde. Es ergeben sich vielmehr folgende Möglichkeiten:

1. Maßgebend für die Geschwindigkeit der Ausscheidung ist die Umwandlung der primär gebildeten leichter

---

1) Z. f. anorg. Chem. 28, 342 (1903).

löslichen Form NiS in ein Polymeres,  $(\text{NiS})_x$ , das die schwerer lösliche Form darstellen würde. Die eigentliche Zeitreaktion wäre dann also  $x\text{NiS} \rightarrow (\text{NiS})_x$ .

2. Das Tempo der Reaktion hängt ab von der Bildung eines polymeren Sulfids direkt aus den Ionen im Sinne der Gleichung  $x\text{Ni}^{++} + x\text{S}'' \rightarrow (\text{NiS})_x$ . Außer dieser polymolekularen Ionenreaktion verläuft dann die unter 1. angenommene sicher noch nebenher, wenn auch in untergeordnetem Maße. Bestimmend bleibt sie aber auf jeden Fall für die Umwandlung des festen Sulfids, falls diese auch bei Abwesenheit eines ionisierenden Lösungsmittels vor sich geht.
3. Es handelt sich überhaupt nicht um die Bildung eines polymeren Sulfids, sondern um eine Dehydratation, wie  $\text{NiS} \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiS} + x\text{H}_2\text{O}$ .

Welche der vorstehend skizzierten Möglichkeiten tatsächlich zutrifft, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden Materials noch nicht entscheiden. Jedenfalls muß die Konzentration der Ionen  $\text{Ni}^{++}$  und  $\text{S}''$  entweder direkt oder über die damit im Gleichgewichte stehende des ungespaltenen Sulfids (hydratisiert oder wasserfrei) von gesetzmäßigem Einflusse auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Das geht aus den früheren Versuchen sowohl für ammoniakalische als auch für saure Lösung ganz zweifellos hervor. Diese älteren Ergebnisse habe ich inzwischen durch einige Versuche mit stärker sauren Lösungen sowie mit systematischer Variation der Temperatur und bei Gegenwart eines Schutzkolloids erweitert, die Untersuchung auch z. T. auf das Kobalt ausgedehnt.

Die Versuchsbedingungen bei den unten mitgeteilten Beispielen wurden mit besonderer Rücksicht auf Demonstrationszwecke gewählt. (Die wichtigsten Reaktionstypen werden demonstriert.)

Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 1 bis 9 zusammengestellt.

#### Verwendete Lösungen:

Nickellösung A:  $\text{NiSO}_4$   $\frac{1}{60}$  m—n (1 ccm = ca. 1 mg).

„ B:  $\text{NiSO}_4$  0,5 m—n.

Kobaltlösung A: }  
 „ B: } entsprechend den Nickellösungen.

Ammoniak: 5 n.

Ammoniumsulfid: 0,1 n.

Säurelösung A:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 n.

„ B:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 n.

Schwefelwasserstoffwasser: bei Zimmertemperatur gesättigt.

Gummilösung: Gummi arabicum 20 0/0. Diese Lösung reagierte zunächst etwas sauer, was zu Störungen bei den Versuchen mit Schwefelwasserstoff bei Abwesenheit eines Säureüberschusses Veranlassung gab. Die Gummilösung wurde daher vorsichtig mit Natronlauge neutralisiert (Indikator Phenolphthalein), worauf die genannten Störungen ausblieben. (Über die Schutzwirkung des Gummi arabicum vgl. The Svedberg, Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen, Dresden, Th. Steinkopff, 1909, S. 325.)

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die eine Lösung, welche das Schwermetallsalz sowie Ammoniak und eventuell das Schutzkolloid enthielt, in die Sulfidlösung rasch eingegossen wurde; das umgekehrte Verfahren ist als „umgekehrte Fällung“ besonders bemerkt. Bei den Versuchen in neutraler und saurer Lösung wurde stets das (eventuell verdünnte) Schwefelwasserstoffwasser in die Metallsalzlösung, die z. T. angesäuert und mit Schutzkolloid versetzt war, gegossen. Überall wurden die beiden zu vermischenden Lösungen auf gleiches Volum gebracht.

Für die Versuche über den Temperatureinfluß wurden beide Lösungen vor der Vermischung auf die Versuchstemperatur erwärmt; eine Ausnahme ist in Tabelle 3 besonders bemerkt.

Die Versuche bei 100° machten eine besondere Apparatur notwendig, welche das Entweichen des bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung in die Lösungen eingeleiteten Schwefelwasserstoffs zu verhindern hatte. Als Reaktionsgefäße dienten hier starkwandige Röhren von Reagensglasform, die durch Gummistopfen und einfache Verschraubungen einen mehreren Atmosphären inneren Überdrucks standhaltenden, dichten Verschuß erhielten. Die Erwärmung geschah dann durch Eintauchen in lebhaft siedendes Wasser.

### Versuche mit Nickelsulfid.

Tabelle 1.

Fällung von Nickelsulfid aus ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumsulfid.

Gesamtvolum = 300 ccm. Temperatur 14°. Einfluß der Konzentration.

| Versuch Nr. | Nickellösung A ccm | Ammoniak ccm | Ammoniumsulfid ccm | Reaktionszeit <sup>1)</sup> | Bemerkungen           |
|-------------|--------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1           | 10                 | 50           | 10                 | 35—45 Sek.                  | sofort gelb-bräunlich |
| 2           | 20                 | 50           | 10                 | 15—20 "                     | dunkler gelb-braun    |
| 3           | 10                 | 50           | 5                  | 100—120 "                   | bräunlich-gelb        |
| 4           | 10                 | 50           | 20                 | 5—6 "                       | viel dunkler          |
| 5           | 10                 | 30           | 5                  | 20—30 "                     | dunkler als 3         |

Anmerkung: Die in der Spalte Bemerkungen angegebenen Färbungen wurden stets sofort nach dem Vermischen beobachtet und blieben bis zum Eintritte der eigentlichen Ausscheidung unverändert.

Tabelle 2.

Dieselbe Reaktion. Überall 10 ccm Nickellösung A, 50 ccm Ammoniak und 5 ccm Ammoniumsulfid bei einem Gesamtvolum von 300 ccm.

Einfluß der Temperatur.

| Versuch Nr. | Temperatur C° | Reaktionszeit                     |
|-------------|---------------|-----------------------------------|
| 1           | 14            | 100—120 Sek. (vgl. Tab. 1, Nr. 3) |
| 2           | 24            | 45—55 "                           |
| 3           | 34            | 15—20 "                           |
| 4           | 42            | 10—15 "                           |
| 5           | 53            | 8—10 "                            |

1) Zeit bis zum Beginn der eigentlichen Ausscheidung (Niederschlag oder fortschreitende Braunfärbung).

Tabelle 3.

Fällung von Nickelsulfid aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Gesamtvolum = 100 ccm.

| Versuch Nr.    | Nickel-lösung ccm | Schwefelwasserstoff ccm | Säure-lösung A ccm | Reaktionszeit | Bemerkungen        |
|----------------|-------------------|-------------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| Temperatur 15° |                   |                         |                    |               |                    |
| 1              | 20 A              | 50                      | —                  | ca. 5 Min.    | Beobacht. unsicher |
| 2              | 40 "              | 50                      | —                  | ca. 3 "       | " "                |
| 3              | 50 "              | 50                      | —                  | 2½—3 "        | " "                |
| 4              | 20 B              | 50                      | —                  | 45—60 Sek.    | " "                |
| 5              | 20 "              | 50                      | 2                  | 4—5 Min.      | " "                |
| Temperatur 35° |                   |                         |                    |               |                    |
| 6              | 20 A              | 50                      | —                  | 4 Sek.        |                    |

Anmerkung: In Versuch 6 wurde das etwa 15° warme Schwefelwasserstoffwasser zu der etwa 55° warmen Nickel-lösung gegossen.

Tabelle 4.

Dieselbe Reaktion, jedoch überall mit 10 ccm Gummilösung in 100 ccm Gesamtvolum. Temperatur 15°.

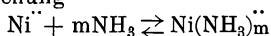
| Versuch Nr. | Nickel-lösung A ccm | Schwefelwasserstoff ccm | Säure-lösung A ccm | Reaktionszeit | Bemerkungen                   |
|-------------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------|-------------------------------|
| 1           | 20                  | 50                      | —                  | 5—6 Sek.      | Beob. etwas unsicher<br>" " " |
| 2           | 10                  | 25                      | —                  | 15—25 "       |                               |
| 3           | 20                  | 50                      | 10                 | 2—3 Min.      |                               |

Tabelle 5.

Fällung von Nickelsulfid aus saurer, bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigter Lösung. Temperatur 100°.

| Versuch Nr. | Nickel-lösung B ccm | Säure-lösung B ccm | Wasser ccm | Gummi-lösung ccm | Reaktionszeit  | Bemerkungen  |
|-------------|---------------------|--------------------|------------|------------------|----------------|--------------|
| 1           | 5                   | 5                  | —          | —                | 1 Min. 45 Sek. | Niederschlag |
| 2           | 1                   | 5                  | 4          | —                | 10—15 Min.     | "            |
| 3           | 5                   | 5                  | 5          | —                | 1 Min. 50 Sek. | "            |
| 4           | 5                   | 5                  | —          | 5                | 1 Min. 15 Sek. | Braunfärbung |

Die Tabelle 1 zeigt den Einfluß der Konzentration von Nickelsalz, Sulfid und Ammoniak auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Letztere steigt und fällt mit der Konzentration der ersten beiden Stoffe. Daß die Vermehrung der Ammoniakkonzentration eine Verlangsamung, ihre Verminderung eine Beschleunigung bewirkt, beweist, daß es hier nicht auf die Salzkonzentration schlechthin, sondern auf die Konzentration des Nickelions ankommt; diese aber muß durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration im Sinne der Komplexgleichgewichts-Gleichung



zurückgedrängt werden.

Wichtige und interessante Beobachtungen sind in der Spalte „Bemerkungen“ enthalten. Wie daraus zu ersehen, zeigt die Flüssigkeit gleich nach der Vermischung einen bestimmten, durch Superposition der ganz schwach gelben Farbe der Ammoniumsulfidlösung mit der in dieser Verdünnung dem Auge nicht mehr erkennbaren Blaufärbung der ammoniakalischen Nickellösung nicht erklärbaren Farbenton, der sich von einem braunstichigen Gelb bei der Lösung mit der langsamsten Nickel-sulfidausscheidung bis zu einem deutlichen Braun im Falle der größten Reaktionsgeschwindigkeit vertieft. Daß es sich hierbei nicht etwa bereits um die eigentliche Ausscheidungsreaktion handeln kann, folgt aus der Tatsache, daß dieser von Anfang an zu beobachtende Farbton ganz unverändert bestehen bleibt, bis die eigentliche Verfärbung durch das kolloide Nickelsulfid eintritt. Letztere schreitet ganz regelmäßig in auffälliger, nicht zu verkennender Weise fort. Es kann somit die zunächst auftretende Farbe nur von einer Substanz herrühren, die einem sich praktisch momentan einstellenden Gleichgewichte angehört. Es liegt sehr nahe, an primär gebildetes nichtpolymeres Nickelsulfid in echter oder kolloider Lösung zu denken, woraus sich ein Einwand gegen die oben unter 2. angenommene Möglichkeit einer polymolekularen Ionenreaktion als Grundlage unserer Zeitreaktion ergeben würde. Die Entscheidung hierüber bleibt noch abzuwarten, zumal da sich in den Versuchen mit Schwefelwasserstoff nichts Derartiges hat beobachten lassen.

Tabelle 2 läßt sehr deutlich den Einfluß der Temperatur erkennen. Daß die Beschleunigung durch Erwärmen mit steigender Temperatur immer kleiner wird, könnte auf Fortschreiten der Komplexbildung mit Ammoniak sowie der Hydrolyse der Sulfide oder auf einen Anstieg der Löslichkeit des schwerlöslichen Nickelsulfids geschoben werden.

Die Tabellen 3 bis 5 enthalten Versuche über die Fällung



von Nickelsulfid aus saurer Lösung. Aus der Tabelle 3 geht im großen und ganzen hervor, daß auch bei Abwesenheit eines Schutzkolloids die Ausscheidung des hier vorwiegend als feiner Niederschlag erscheinenden Sulfids einen zweifellosen Zusammenhang zwischen Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit erkennen läßt. Die Wirkung überschüssiger Mineralsäure beruht natürlich auf der Zurückdrängung der Ionisation des Schwefelwasserstoffs. Die Beobachtung ist aber durchweg erschwert durch die Unmöglichkeit, mit bloßem Auge die ersten, feinsten Trübungen wahrzunehmen. Deshalb ist die angegebene Reaktionszeit sicher viel zu lang; die erste Ausscheidung beginnt zweifellos viel früher. Bemerkt sei noch, daß das Ergebnis des Versuches 6 in Tabelle 3 sich nicht streng mit den vorhergehenden vergleichen läßt, wie aus der Bemerkung über die Art der Mischung hervorgeht.

Bei den Versuchen der Tabelle 4 ist, abgesehen von dem ersten, zur Vergleichung dienenden Versuche, ein Schutzkolloid (Gummi arabicum) im Reaktionsgemisch enthalten. Für kleine Reaktionszeiten ist der Farbumschlag recht scharf, für längere Versuchsdauer in dieser primitiven Anordnung allerdings auch nicht ganz einwandfrei. Ob die ausgesprochene Beschleunigung der Ausscheidung durch die Gegenwart des Schutzkolloids nur auf der Verbesserung der Erkennungsbedingungen beruht oder z. T. auch durch eine spezifische Reaktion des Kolloids bedingt wird, läßt sich ohne eingehende Versuche in dieser Richtung nicht entscheiden. Daß die letztgenannte Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen ist, läßt sich aus den beim Kobalt beobachteten Erscheinungen entnehmen (Tabelle 6). Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Reaktionsgeschwindigkeit liegt auch hier klar zutage.

Tabelle 5 bringt die Resultate einiger Versuche, die besonderes Interesse beanspruchen, weil hier Nickelsulfid aus relativ stark saurer Lösung gefällt wird. Versuch 1 und 2 lassen den Einfluss der Nickelsalzkonzentration gut erkennen. Versuch 3 ergab fast genau dieselbe Reaktionszeit wie 1; die Verringerung der Nickelsalzkonzentration wird also offenbar durch die gleichzeitige entsprechende Verdünnung der Säure kompensiert. Die in Versuch 2 benutzte Lösung läßt bei Zimmertemperatur erst nach drei Monaten die ersten Spuren von Nickelsulfid fallen<sup>1)</sup>. Auch unter den hier vorliegenden Be-

---

1) Vgl. Riesenfeld, Anorg.-chem. Praktikum (Leipzig, Hirzel, 1911) Seite 130.

dingungen bewährte sich Gummi arabicum als Schutzkolloid (Versuch 4). An Stelle der Ausscheidung festen Nickelsulfids erfolgte hier die Bildung einer tiefbraunen kolloiden Lösung, die bei längerem Stehen nur sehr unvollkommen ausflockte. Erwähnenswert ist die Art und Weise, in der sich das feste Nickelsulfid abschied. Die Reaktion begann bei den konzentrierteren Lösungen in der Regel dicht unter der Oberfläche der Flüssigkeit, indem sich hier plötzlich eine schwarze Wolke bildete, die sich rasch vergrößerte und nach unten zu ausdehnte, worauf ein förmlicher Regen von groben Nickelsulfidpartikeln zu Boden fiel. Bei längerer Reaktionsdauer findet man die ersten Spuren des festen Körpers als dünnes, metallglänzendes Häutchen auf der Oberfläche schwimmend, sodann am Boden einen sich allmählich vermehrenden Niederschlag, ohne daß sich in der Flüssigkeit Wolken bilden. Die letztere



265 : 1.

Fig. 1.



265 : 1.

Fig. 2.

Kristalle von gefällttem Nickelsulfid.

Erscheinung macht durchaus den Eindruck der Aufhebung eines Übersättigungsphänomens. Hierzu stimmt vielleicht auch die Beobachtung, dass bei Unterdrückung der Ausscheidung im festen Zustande (durch das Schutzkolloid) die Reaktion früher zu bemerken ist. (Vgl. jedoch auch die Bemerkungen zu den Ergebnissen der Tabelle 4.)

Hinsichtlich seiner Beschaffenheit bietet das bei 100° gefällte Nickelsulfid schon bei oberflächlicher Betrachtung bemerkenswerte Unterschiede von dem in gewöhnlicher Weise aus wässriger Lösung ausgefällt. Es stellt ein gelblich graues Pulver dar, daß auch in feuchtem Zustande an der Luft anscheinend recht haltbar ist. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß wir es mit einem deutlich krystallisierten Stoffe zu tun haben. Im auffallenden Lichte zeigt das Präparat eine messinggelbe Farbe und ausgesprochenen Metallglanz. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß es sich hier um künstlich erzeugten Millerit handelt. Die Krystalle sind, soweit sich das

bei ihrer Kleinheit beurteilen läßt, hauptsächlich rundliche, wärzchenartige Aggregate, die reichlich mit feinen, nach allen Seiten divergierenden Nadelchen besetzt sind. Von dem aus Versuch 2 herrührenden Präparate wurden einige mikrographische Aufnahmen hergestellt. Die Abbildungen 1 und 2 sind im durchfallenden Lichte aufgenommen. In 2 ist oben ein isoliertes, etwas größeres Nadelchen zu sehen.

### Versuche mit Kobaltsulfid.

Tabelle 6.

Fällung von Kobaltsulfid aus ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumsulfid.

Gesamtvolum = 300 ccm. Temperatur 15°. Einfluß von Konzentration und von Gegenwart eines Schutzkolloids.

| Versuch Nr.        | Kobaltlösung A ccm | Ammoniak ccm | Ammoniumsulfid ccm | Gummilösung ccm | Reaktionszeit | Bemerkungen               |
|--------------------|--------------------|--------------|--------------------|-----------------|---------------|---------------------------|
| 1                  | 10                 | 50           | 10                 | —               | ?             | sofort Niederschlag       |
| 2                  | 10                 | 50           | 5                  | —               | ?             | " "                       |
| 3                  | 1                  | 50           | 5                  | —               | ?             | " Braunfärbung            |
| 4                  | 5                  | 50           | 1                  | —               | sehr kurz     |                           |
| 5                  | 5                  | 100          | 1                  | —               | ?             | R. bleibt anscheinend aus |
| 6                  | 5                  | 100          | 5                  | —               | sehr kurz     |                           |
| 7                  | 2,5                | 100          | 2,5                | —               | ?             | R. zweifelhaft            |
| 8                  | 5                  | 50           | 10                 | 10              | 2—3 Sek.      | wenig Fortschritt         |
| 9                  | 2,5                | 50           | 2,5                | 10              | ca. 2 Sek.    | " "                       |
| umgekehrte Fällung |                    |              |                    |                 |               |                           |
| 10                 | 2,5                | 50           | 1                  | —               | ?             | R. bleibt aus?            |
| 11                 | 2,5                | 50           | 2                  | —               | ca. 8 Sek.    |                           |

Tabelle 7.

Fällung von Kobaltsulfid aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Gesamtvolum = 100 ccm. Temperatur 15°.

| Versuch Nr. | Kobaltlösung A ccm | Schwefelwasserstoff ccm | Säurelösung A ccm | Reaktionszeit  |
|-------------|--------------------|-------------------------|-------------------|--|
| 1           | 20                 | 50                      | —                 | 3 Sek.   |
| 2           | 20                 | 50                      | 2                 | 15 "   |
| 3           | 20                 | 50                      | 5                 | nach 3 Min. keine Reakt.; beim Erhitzen rasch Niederschlag |

| Versuch Nr. | Kobaltlösung A<br>ccm | Schwefelwasserstoff.<br>ccm | Säurelösung A<br>ccm | Reaktionszeit |
|-------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|---------------|
| 4           | 20                    | 25                          | —                    | ca. 4 Sek.    |
| 5           | 20                    | 10                          | —                    | 8 "           |
| 6           | 10                    | 10                          | —                    | 40—50 "       |
| 7           | 10                    | 50                          | —                    | 4—5 "         |
| 8           | 10                    | 25                          | —                    | ca. 15 "      |

Tabelle 8.

Dieselbe Reaktion, jedoch überall mit 10 ccm Gummilösung in 100 ccm Gesamtvolum. Temperatur 15°.

| Versuch Nr. | Kobaltlösung A<br>ccm | Schwefelwasserstoff.<br>ccm | Säurelösung A<br>ccm | Reaktionszeit         |
|-------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1           | 20                    | 50                          | —                    | 2 Sek.                |
| 2           | 10                    | 25                          | —                    | 4—5 "                 |
| 3           | 10                    | 10                          | —                    | 8—10 "                |
| 4           | 20                    | 50                          | 2                    | 2—3 "                 |
| 5           | 20                    | 50                          | 10                   | ca. 10 "              |
| 6           | 10                    | 25                          | 10                   | ca. 2 Min. (unsicher) |

Tabelle 9.

Fällung von Nickelsulfid aus saurer, bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigter Lösung. Temperatur 100°.

| Versuch Nr. | Kobaltlösung B<br>ccm | Säurelösung B<br>ccm | Wasser<br>ccm | Gummilösung<br>ccm | Reaktionszeit | Bemerkungen  |
|-------------|-----------------------|----------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------|
| 1           | 5                     | 5                    | 5             | —                  | 45 Sek.       | Niederschlag |
| 2           | 5                     | 5                    | —             | 5                  | 25—30 "       | Braunfärbung |

Die Versuche über die Fällung des Kobaltsulfids verliefen im wesentlichen ähnlich den im vorigen Abschnitte mitgeteilten mit Nickelsulfid. Der Hauptunterschied besteht hier in der viel größeren Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Verhältnissen. Daß dabei im Falle der ammoniakalischen Lösung nicht etwa ausschließlich eine weniger vollständige Komplexbildung in Frage kommt, ergibt sich aus dem entsprechenden Verhalten in saurer Lösung. Außerdem weist alles auf eine

entschieden geringere Neigung des Kobaltsulfids zur Bildung kolloider Lösungen hin. Ob das bekannte Verhalten der ammoniakalischen Kobaltlösungen gegenüber dem Luftsauerstoff auf die hier in Frage stehende Reaktion von Einfluß ist, konnte vorläufig noch nicht untersucht werden. Vielleicht liegt hierin der Schlüssel für manche etwas auffällige Beobachtung an solchen Lösungen. Den in Tabelle 6 vereinigten Ergebnissen derartiger Versuche sei daher auch noch kein allzu großer Wert beigelegt. Das Schutzkolloid hat in dem genannten Falle die unerwartete Nebenwirkung, daß die auf der Oxydation der ammoniakalischen Kobaltlösungen beruhende Braunfärbung an der Luft — wenigstens bei einer mehrere Minuten fortgesetzten Beobachtung — ausbleibt.

Im übrigen sprechen die Resultate der Versuche für sich selbst, und es sei nur noch erwähnt, daß das in ganz entsprechender Weise gewonnene krystallinische Kobaltsulfid dem Nickelsulfid vollkommen gleicht.

Betreffend das bei der Fällung von Nickel- und Kobaltsalzen im Gange der qualitativen Analyse zu beobachtende Verhalten der beiden Sulfide konnte folgendes weitere Material gesammelt werden.

Bekanntlich gilt eine nach der Fällung der Sulfide der Schwefelammoniumgruppe im Filtrate vorhandene Braunfärbung als Hinweis auf das Vorhandensein von Nickelsulfid im Niederschlage, während die Gegenwart von Kobaltsalzen allein dieses Phänomen nicht hervorzurufen pflegt. Gelegentliche praktische Erfahrung hat aber gezeigt, daß manchmal auch bei Abwesenheit von Nickelsalzen eine solche Braunfärbung erhalten wird, und daß diese dann von Kobaltsulfid (natürlich ebenfalls in kolloidem Zustande) herrührt. Zweifellos handelt es sich dann um die Wirkung von Schutzstoffen, welche das sonst so unbeständige kolloide Kobaltsulfid in Lösung halten. Mit Gummi arabicum kann man die genannte Wirkung z. B. so gründlich erzielen, daß unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen alles Kobaltsulfid kolloidal durch das Filter läuft, ohne auch nur eine Spur eines festen Rückstandes auf dem Papiere zu hinterlassen.

In stark ammoniakalischer Lösung erhält man mit reinen Kobaltsalzen und Schwefelammonium ein immerhin deutlich braunes Filtrat. Im Gange der Analyse wird aber erfahrungsgemäß gewöhnlich keine Braunfärbung beobachtet, falls Nickel abwesend ist; der Grund ist wohl darin zu suchen, daß dann das Kobaltsulfid durch Adsorption oder auch durch Ausflockung (z. B. mittels gleichzeitig ausfallender Hydroxyde) aus der

Lösung entfernt wird. Denselben Effekt erreicht man durch einen Zusatz von gefällttem Bariumsulfat<sup>1)</sup>. Scheidet man das Kobaltsulfid dagegen aus neutraler Lösung mit Natriumsulfid ab, so resultiert ein ganz wasserhelles Filtrat auch ohne Zusatz klärender Mittel. Eine nachträgliche kolloide Auflösung einmal gefällten Kobaltsulfides findet also offenbar hier nicht statt. Die einzige Quelle für seine kolloide Erscheinungsform scheint vielmehr die — wegen der relativ sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit nur in geringem Maße — verspätete Ausscheidung aus ammoniakalischer Lösung zu sein (falls Schutzstoffe fehlen).

Ganz anders verhält sich das Nickelsulfid. In ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammonium gefällt, liefert es stets stark braune Filtrate. Die Färbung schreitet aber während des Filtrierens noch wesentlich fort, und zwar auch in dem für sich aufbewahrten Filtrat, das, zunächst relativ schwach gefärbt durchgelaufen, immer dunkler wird. Die Folge einer Oxydation des Niederschlages (sogenanntes falsches Durchgehen des Niederschlages) ist diese nachträgliche Verfärbung auf keinen Fall, da sie auch dann eintritt, wenn man nur die ersten Anteile des Filtrates auffängt und sogleich beiseite stellt. Außerdem läßt sich leicht nachweisen, daß der Prozeß auch in einem verschlossenen Gefäße bei Gegenwart überschüssigen Ammoniumsulfids vor sich geht, so zwar, daß von mehreren Fällungen diejenige, die am längsten vor der Filtration gestanden hat, auch das dunkelste Filtrat liefert. Der Zusatz von Bariumsulfat ist hier ohne nennenswerte Wirkung. Diese Beobachtungen finden ihre Erklärung in dem Einflusse des Ammoniaks auf die Verspätung der Nickelsulfidausscheidung sowie in der großen Neigung dieses Salzes zum Übergange in den Kolloidzustand.

Fällt man das Nickelsulfid aber aus neutraler Lösung mit Schwefelnatrium, so resultiert zunächst ein fast farbloses Filtrat, besonders bei Zusatz von Bariumsulfat bei der Fällung; nach und nach färbt sich aber auch dieses braun, jedoch nicht beim Stehen für sich, sondern nur infolge der Beimischung weiterer Portionen von Filtrat, die allmählich immer dunkler vom Niederschlage ablaufen. Hier handelt es sich sicher um eine Reaktion, die vom Niederschlage ausgeht, aber ebenfalls mit einer Oxydation nichts zu tun hat; denn auch hier geben von mehreren gleichzeitig gefällten, mit Sulfidüberschuß luftgeschützt stehengelassenen Lösungen die später filtrierten immer dunklere Filtrate. Es muß also das schon gefällte Nickelsulfid allmählich kolloidal in Lösung gehen. Vielleicht gehen Um-

1) Vanino, Berichte d. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 662 (1902).

wandlung des festen Sulfids in die schwerer lösliche Form und kolloidale Auflösung parallel. Die vorstehenden Angaben gelten für Versuche bei Zimmertemperatur.

Zusammenfassend läßt sich jedenfalls sagen, daß die Ausscheidung des Nickel- und des Kobaltsulfids in fester wie in kolloidaler Form eine ausgesprochene Zeitreaktion ist, deren Geschwindigkeit in dem nach den Grundgesetzen der Reaktionskinetik zu erwartenden Sinne von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer sowie von der Temperatur abhängt. Daß die hier zweifellos vorliegende kompliziertere Reaktion mit dem widerspruchsvollen Verhalten der genannten Sulfide gegen Säuren zusammenhängt, ist zum mindesten wahrscheinlich gemacht worden. Zur Aufklärung des wahren Charakters der fraglichen Reaktion reichen die bisher gewonnenen Anhalte nicht annähernd aus. Die erforderliche Ergänzung und Erweiterung des Materials ist in Aussicht genommen.

---

## Bericht über den Zustand und die Tätigkeit der Gesellschaft während des Jahres 1910 und im Anfang des Jahres 1911.

---

Die Mitgliederzahl betrug am Ende des Jahres 1909: 106, nämlich 81 ordentliche und 25 außerordentliche Mitglieder.

Im Laufe des Jahres 1910 schieden aus: 5 ordentliche und 5 außerordentliche Mitglieder und traten neu ein: 7 ordentliche und 1 außerordentliches Mitglied, so daß die Gesellschaft am Ende des Jahres 1910: 83 ordentliche und 21 außerordentliche Mitglieder, zusammen 104 Mitglieder zählte.

Im Jahre 1911 sind bisher ausgeschieden: 1 ordentliches und — außerordentliches Mitglied und neu eingetreten: 1 ordentliches und 2 außerordentliche Mitglieder; zur Zeit zählt also die Gesellschaft: 83 ordentliche und 23 außerordentliche, zusammen 106 Mitglieder.

Es fanden im Jahre 1910: 6 Sitzungen statt, in denen 11 Vorträge gehalten wurden, und zwar von den Herren Matthies, Thienemann, König, Tobler, Besserer, Noetel, Meinardus, Plaßmann, Rosemann, Scholl und Thiel.

# Mitgliederverzeichnis

## der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W.

am 1. Juli 1911.

---

1. Apfelstaedt Zahnarzt, Ludgeristr. 77/78.
2. Arneth, Prof. Dr., Piusallee 13.
3. Baldus, Dr., Zahnarzt, Lambertikirchstr. 4.
4. Ballowitz, Prof. Dr., Neubrückenstr. 21.
5. Baumann, Dr. phil., Landwirtschl. Vers.-Station, A. 1).
6. Bäumer, Dr., Sanitätsrat, Hammerstr.
7. Becher, Dr. med., Hüfferstiftung.
8. Besserer, Dr. med., Kreisarzt, Brockhoffstr. 4.
9. Birrenbach, Dr. med., Clemensstr. 40.
10. Bömer, Prof. Dr., Priv.-Doz., Südstr. 74.
11. Brandt, Dr. med., Generalarzt, Garnisonlazarett.
12. Breitfeld, Dr. Priv.-Doz., Engelstr. 4.
13. Brodersen, Dr., Priv.-Doz., Nordstr. 4.
14. Busz, Prof. Dr., Heerdestr. 16.
15. Buß, Dr. med., Herwarthstr. 8.
16. Bussenius, Dr., Oberstabsarzt, Hüfferstr. 6.
17. Correns, Prof. Dr. Gertrudenstr. 33.
18. Davids, Dr. med., Salzstr. 52.
19. Davids, Dr. phil., Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
20. Diedrichs, Dr., Kreistierarzt, Frie Vendstr. 15.
21. Dinslage, Dr., Chemiker a. d. Landwirtschaftl. Vers.-Station, Blücherstr. 9a, A.
22. Farwick, Dr. med., Sanitätsrat, Kinderhäuserstr. 65.
23. Fischer, Dr. med., Oberstabsarzt a. D., Windhorststr. 17.
24. Förster, Ober-Ingenieur, Südstr. 8.
25. Gabriel, Dr. phil., Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
26. Gerlach, Dr., Geh. Medizinalrat, Heerdestr. 13.
27. von Gescher, Geh. Ober-Regierungsrat, Reg.-Präs. a. D., Schiffahrtsdamm.
28. Glenk, Chemiker, Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
29. Goepper, Dr. med., Spickerhof 6/7
30. Gördes, Dr., Frauenarzt, Engelstr. 8.
31. Grewe, Dr. med., Verspol 10.
32. Hasenbäumer, Dr., Chemiker, Landwirtschaftl. Vers.-Station.
33. Haßler, Chemiker, Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
34. Hentzerling, Dr., Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
35. Heuveldop, Dr. med., Cördeplatz 2.
36. Hittorf, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr., Langenstr. 11.
37. Hühn, cand. chem., Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.

---

1) A. = außerordentl. Mitglied.



38. Jacobi, Prof. Dr., Burchhardstr. 20.
39. Käfer, Dr., Oberarzt, Jüdefelderstr. 37/38.
40. Kajüter, Dr. med., Sanitätsrat, Schützenstr. 3.
41. Kassner, Prof. Dr., Nordstr. 39.
42. Killing, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr., Gartenstr. 6.
43. Knickenberg, Dr., Direktor, Göbenstr. 20.
44. König, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr., Südstr. 70.
45. Konen, Prof. Dr., Fürstenbergstr. 4.
46. Kopp, Dr., Abt.-Vorsteher, Landwirtschaftl. Vers.-Station.
47. Kösters, Dr. med., Münzstr. 1/2.
48. Kotthoff, cand. phil. a. d. Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
49. Krummacher, Prof. Dr., Augustastr. 42.
50. Kühlmann, cand. phil. a. d. Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
51. Kuhlmann, Dr. med., Bahnhofstr. 51.
52. Lachmund, Dr. med., Kinderhäuserstr. 65.
53. Leineweber, Dr. med., San.-Rat, Hansaring 9.
54. Leppelmann, Dr. med., Hammerstr. 40.
55. Lewin, Oberstabsveterinär, Dodostr. 7 I.
56. von Lilienthal, Prof. Dr., Rudolfstr. 16.
57. Limperich, Chemiker, Landwirtschaftl. Vers.-Station, A.
58. Matt, Zahnarzt, Spieckerhof 2/3.
59. Matthies, Dr., Priv.-Doz., Augustastr. 29.
60. Meinardus, Prof. Dr., Heerdestr. 28.
61. Meurer, Dr. med., Kathagen 15.
62. Nettessheim, Apotheker, Rothenburg 50.
63. Noetel, Dr. med., Stabsarzt, Jüdefeldestr. 22.
64. Pickartz, cand. chem., Hansaring 18, A.
65. Plange, Dr. med., Friedrichstr. 2.
66. Plenge, Zahnarzt, Klosterstr. 12.
67. Poelmann, Oberlehrer, Langenstr. 37.
68. Rammstedt, Dr. med., Stabsarzt, Heerdestr. 1.
69. Recken, Dr. med., Brockhoffstr. 8.
70. Rosemann, Prof. Dr., Raesfeldstr. 26.
71. Rosenberg, Dr. med., Vossgrasse 12.
72. Rosenfeld, Prof. Dr., Heerdestr. 9.
73. Salkowski, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr., Johannisstr. 7.
74. Schiller, Dr. phil., Industriestr. 44.
75. Schlautmann, Dr., Medizinalrat, Kreisarzt, Ludgeriplatz 2.
76. Schmelzer, Oberlehrer, Augustastr. 63.
77. Schmidt, Prof. Dr., Göbenstr. 7.
78. Schnütgen jun., Dr., Arzt, Windhorststr. 17 II.
79. Scholl, Dr., Abt.-Vorsteher, Landwirtschaftl. Vers.-Station.
80. Schulte, Dr. med., Bahnhofstr. 50.
81. Schultz, Dr., Diplom-Ingenieur, Ägidiistr. 48.
82. Schwarte, Dr. phil., Telgterstr. 17, A.
83. Seidel, Zahnarzt, Heerdestr. 2, A.
84. Spieckermann, Dr., Abt.-Vorsteher, Landwirtschaftl. Vers.-Station, Plönisstr. 5.
85. Stempel, Prof. Dr., Gertrudenstr. 31.
86. Tecklenburg, Dr., Ludgeristr.
87. Theben, Dr. med., Wolbeckerstr. 17.
88. Thiel, Prof. Dr., Marburg a. L., Ketzlerbach 11.
89. Thienemann, Dr., Priv.-Doz., Landwirtschaftl. Vers.-Station.
90. Thomsen, Prof. Dr., Schwelingstr. 2.
91. Tobler, Prof. Dr., Priv.-Doz., Schulstr. 17.

92. Többen, Dr. med., Ludgeristr. 72.
  93. Vasmer, Apotheker, Salzstr. 58, A.
  94. von Viebahn, Kuratorialrat, Geh. Ober-Regierungsrat, Königstr. 46.
  95. Wangemann, Prof. Dr., Gymnas.-Oberlehrer, Nordstr. 30.
  96. Wegner, Dr. Priv.-Doz., Pferdegasse 6.
  97. Weingarten, Dr. med., Klosterstr. 91.
  98. Wesener, Dr., Apotheker, Sternapotheke.
  99. Westhoff, Dr. med., Bahnhofstr. 10.
-

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: [67](#)

Autor(en)/Author(s): diverse

Artikel/Article: [Sitzungsberichte der Medizinisch - naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W.](#)

Hauptversammlung am 21. Februar 1910. C001-C042