

B.

Sitzungsberichte

der

**Medizinisch - naturwissenschaftlichen
Gesellschaft**

zu

Münster i. W.

1913.

Sitzungsberichte

der

Medizinisch - naturwissenschaftlichen
Gesellschaft zu Münster i. W.

Hauptversammlung am 25. Februar 1913.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

I. Geschäftlicher Teil.

Geschäftliche Mitteilungen.

Bericht über die Tätigkeit der Gesellschaft im Jahre 1912.

Zum Schatzmeister wird Kreisarzt Dr. Besserer, zum
Schriftführer Privatdozent Dr. Thienemann gewählt.

II. Wissenschaftlicher Teil.

Herr R. Rosemann:

Über die Verwertung der Energie des Alkohols für die Muskelarbeit.

Der Vortragende berichtet über Versuche, die von Herrn Apotheker K. Krieger unter seiner Leitung im Physiologischen Institut Münster angestellt worden sind. Es sollte festgestellt werden, ob der Stickstoffverlust, der bei einer nicht ausreichenden Ernährung durch starke Muskelarbeit verursacht wird, sich durch Zulage von Alkohol zur Nahrung aufheben läßt. Die Versuchsperson nahm zunächst eine Nahrung, die bei der gewöhnlichen Laboratoriumsarbeit nicht völlig ausreichend war, der Stickstoffverlust betrug am Ende dieser Vorperiode 0,8 g pro die. Darauf wurde bei gleicher Nahrung in einer neuntägigen Arbeitsperiode täglich eine Radtour von 50 km gemacht; die hierfür erforderliche Energie würde bei einem Körpergewicht von 53 kg 728,8 Cal. betragen. Es trat

sofort ein erheblicher Stickstoffverlust ein, am ersten Tage von 3,8 g, dann allmählich abnehmend: 2,1 - 1,9 - 1,9 - 1,9 - 1,9 - 1,4 - 0,8 - 0,8 g. Nunmehr wurde wieder die Arbeit ausgesetzt bei gleicher Ernährung, der Stickstoffverlust betrug im Mittel von vier Tagen dabei 0,5 g. In der nun folgenden neun-tägigen Arbeitsperiode wurde wiederum täglich die Radtour von 50 km ausgeführt, zur Nahrung wurden aber 1600 ccm Wein = 105 g Alkohol zugelegt; die Energie des Alkohols entspricht gerade der für die Radtour erforderlichen Energie. In den ersten drei Tagen dieser Periode war die Stickstoffbilanz deutlich negativ, die Verluste betragen 1,8 - 1,1 - 1,1 g, entsprechend der mehrfach beobachteten Tatsache, daß im Anfang der Alkoholaufnahme ein eiweißschädigender Einfluß auftritt. Dann aber folgte positive Stickstoffbilanz 0,9 - 0,9 - 0,9 - 0,9 - 0,8 - 0,8 g. Der Alkohol hatte also das Defizit der Nahrung nicht nur gedeckt, sondern sogar noch einen Eiweißansatz herbeigeführt. In einer Nachperiode, in der wieder die anfängliche Nahrung ohne Alkohol bei gewöhnlicher Laboratoriumstätigkeit genommen wurde, betrug der Stickstoffverlust wieder durchschnittlich 0,5 g pro Tag.

Aus diesen Versuchen folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Energie des Alkohols vom Körper für die Zwecke der Muskelarbeit ausgenützt wird. Die ausführliche Mitteilung der Versuchsergebnisse erfolgt in der Doktorarbeit von Krieger (Münster 1913) sowie in Pflügers Archiv Band 151, 1913, Seite 479.

Sitzung vom 28. Mai 1913.

Vorsitzender: Geheimrat Salkowski.

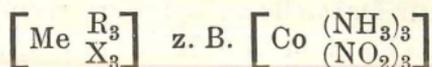
1. Herr H. Ley:

Über innere Complexsalze.

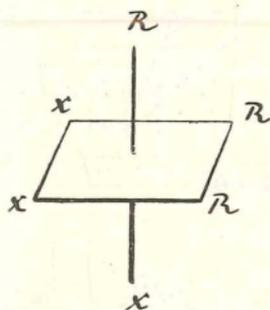
Nach einer kurzen Übersicht über die Wernersche Theorie der Complexsalze geht Vortragender auf die Theorie der inneren Complexsalze ein, Verbindungen, die für das Studium der sekundären Affinitätskräfte ein gewisses allgemeines Interesse erlangt haben (vergl. H. Ley, Ber. deutsch chem. Ges. 42 354 [1909]). Es werden besonders die Isomerieverhältnisse bei den inneren Complexsalzen der dreiwertigen Metalle erörtert. Wie der Vortragende früher gemeinschaftlich mit H. Winkler (Ber. deutsch chem. Ges. 42 3894 [1909], 45 372

[1912]) gefunden hatte, existieren die Cobaltsalze des Glycins und der α -Aminopropionsäure $\text{Co}(\text{OCOCH}_2\text{NH}_2)_3$ und $\text{Co}(\text{OCOCH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)_3$ in je zwei Formen, einer violetten und einer roten. Diese Isomerie kann nur auf sterischer Grundlage beruhen.

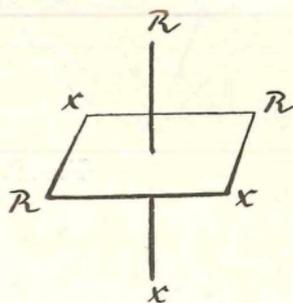
Den genannten Verbindungen entsprechen als gewöhnliche Complexsalze diejenigen von der Zusammensetzung:



bei denen bis jetzt noch keine sterische Isomerie nachgewiesen wurde. Unter Zugrundelegung des Oktaederschemas sind aber auch für diese Moleküle zwei geometrisch isomere Formen vorherzusehen, die als bi-cis- und trans-cis-Formen unterschieden werden müssen:



bi-cis-Form



trans-cis-Form

Im Falle der inneren Complexsalze ist der Rest der Aminosäure, z. B. Glycinrest: $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2$ dreimal um das Cobaltatom gruppiert zu denken, wobei die Aminogruppen durch Neben-, der übrige Rest durch Hauptvalenzen gebunden werden.

Infolge der äußerst großen Indifferenz der Verbindungen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ihre Konfiguration eindeutig festzustellen, also anzugeben, ob die violetten Salze der bi-cis-Reihe zugehören oder die roten, eine Aufgabe, die übrigens auch bei den stereoisomeren gewöhnlichen Complexsalzen in manchen Fällen noch nicht eindeutig gelöst ist.

Als neues Moment tritt nun bei den inneren Complexsalzen hinzu, daß bei beiden geometrisch isomeren Formen eine inverse Anordnung der Gruppen $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CO}_2$ (bzw. der entsprechenden Gruppen bei den anderen Aminosäuren) mög-

lich ist. Durch die verschiedene Orientierung der Ringebene muß jede geometrisch isomere Form als Rechts- und Links-Verbindung auftreten können. Am besten erkennt man diese etwas komplizierten Verhältnisse am Modell.

(Die inneren Complexsalze der dreiwertigen Metalle lassen sich mit Hilfe der üblichen Oktaeder-Modelle mit farbigen Holzkugeln gut zur Darstellung bringen, wenn man die Kugeln teilweise einschneidet und mit Hilfe des Schnitts die Kugeln durch Kreissegmente aus Karton verbindet.)

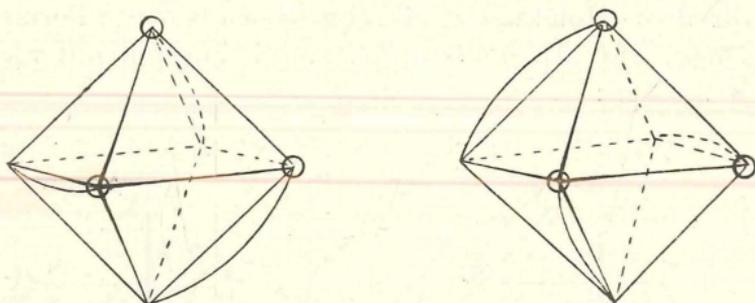


Fig. 2. bi-cis-Formen.

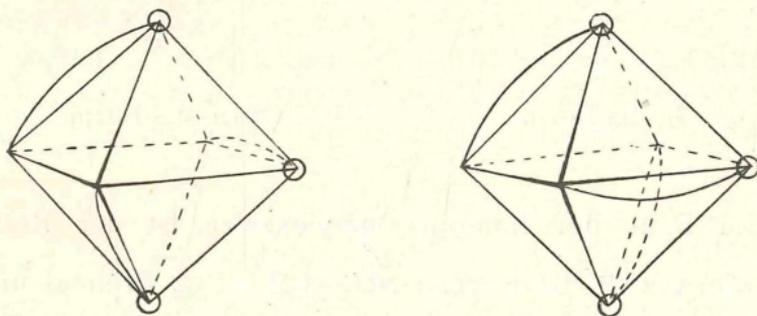


Fig. 3. cis-trans-Formen.

Die Betrachtung der Modelle der bi-cis-Form lehrt nun sofort, daß die Ringebenen in zweierlei Orientierungen angeordnet werden können, so, daß die entstehenden Formen nicht zur Deckung zu bringen sind und sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Das gleiche gilt von der cis-trans-Form.

Das Metallatom ist in diesen inneren Complexsalzen somit asymmetrisch und es liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie sie in den Arbeiten von Werner dargestellt sind (vergl. A. Werner, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. 1911). In den vorstehenden Zeichnungen, die die denkbaren Formen der

bi-cis- und trans-cis-Salze veranschaulichen sollen, mögen die \bigcirc NH_2 -Gruppen bedeuten, an den übrigen Oktaederecken sind die O-Atome zu denken, zwischen beiden sind die übrigen Gruppen des Anions der Aminosäure angeordnet, z. B. $-\text{CO}-\text{CH}_2-$; der ganze ringförmige Complex ist durch \cup bezeichnet.

Sowohl die roten als auch violetten Formen der Salze können somit aus Gemischen der beiden möglichen links- und rechtsdrehenden Formen bestehen, die natürlich in gleicher Menge vorhanden sind. Eine Trennung der beiden Formen ist bis jetzt noch nicht gelungen und dürfte auch, da diese Salze keine Elektrolyte sind, schwierig zu bewerkstelligen sein, da die gewöhnlichen Methoden zur Trennung inaktiver Gemische in ihre optisch aktiven Componenten hier versagen.

Die Frage, ob das Cobaltatom in den inneren Complexsalzen MeR_3 (R-Anion der Aminosäure) asymmetrisch sein kann, wird wahrscheinlich auch durch eingehende Untersuchung der Salze racemischer Aminosäuren gelöst werden können, z. B. der rac. α -Aminopropionsäure. Da sich hier die Asymmetrie des Metalls zu der des Säurerestes addiert, sind nachstehende vier Formen möglich:

I Co+	III Co+
R+	R-
II Co-	IV Co-
R-	R+

von denen I und II sowie III und IV gleiches und entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen und racemische Formen bilden können. Es wäre somit möglich, daß die roten und violetten Cobaltisalze der racemischen Aminosäuren in zwei inaktiven, aber spaltbaren Modifikationen zu erhalten sind. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Mengen der Racemformen (I + II) und (III + IV) nicht gleich zu sein brauchen, vielmehr kann im extremen Falle die eine gegen die andere ganz zurücktreten. Allgemein ließe sich das folgendermaßen ausdrücken:

I $\text{Co} + n/2$	III $\text{Co} + (1-n)/2$
R $+ n/2$	R $- (1-n)/2$
II $\text{Co} - n/2$	IV $\text{Co} - (1-n)/2$
R $- n/2$	R $+ (1-n)/2$

wo n und $1-n$ die prozentischen Mengen an $\text{Co} + (-)$ und $\text{R} + (-)$ bedeuten. Die experimentelle Prüfung dieser Forderungen der Theorie hat Herr cand. chem. Hegge übernommen.

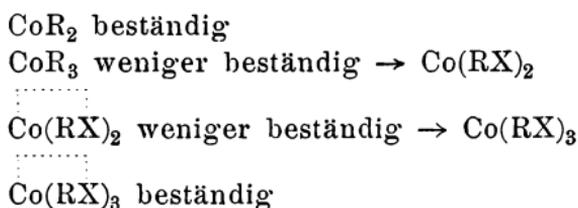
Wie Herr K. Ficken im hiesigen Chemischen Institut gefunden hat, zeigt das Cobaltisalz der α -Picolinsäure die

gleiche Isomerieerscheinung wie die entsprechenden Glycin- und Alaninsalze. Außer der violetten existiert noch eine rote Form; beide sind durch sehr große Indifferenz und äußerst geringe Ionenkonzentration in den Lösungen ausgezeichnet. Das rote Salz entsteht am einfachsten aus Cobaltihydroxyd und Picolinsäure-chlorhydrat, das violette u. a. aus Carbonato-tetramin-cobaltinitrat. Letzteres Salz eignet sich, wie Herr Ficken fand, auch sehr gut zur Darstellung der roten und violetten Formen des Cobaltglycins und Alanins.

Wie neuere Versuche ergaben, läßt sich das rote Cobaltsalz der Picolinsäure, das in äußerst feinen verfilzten hellroten Nadelchen krystallisiert, in das violette Salz umwandeln, wenn ersteres im Druckrohr bei zirka 130° mit Wasser erhitzt wird; es erscheint dann das violette Salz, das durch seine Krystallform (sechsseitige Tafeln) leicht erkannt werden kann; daneben entstehen geringe Mengen von Zersetzungsprodukten.

Außer den beiden Cobaltsalzen ist bei der Picolinsäure auch das Salz des zweiwertigen Cobalts bekannt. Ist die Säure HR sehr stark und ist bei dem Cobaltsalz Complexsalzbildung ausgeschlossen, so sind bekanntlich die Cobaltverbindungen beständiger, während die Salze der dreiwertigen Oxydationsstufe die Tendenz haben, in Cobaltosalze überzugehen, bis zwischen beiden Ionenarten eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration besteht. Letztere und das zu ihr gehörige Potential sind durch neuere Arbeiten von Oberer¹⁾, Jahn²⁾ u. a. bestimmt.

Ist hingegen die Möglichkeit zur Complexsalzbildung gegeben (ist etwa die Säure HRX, wo X eine Gruppe darstellt die vom Cobalt durch Nebervalenzen gebunden werden



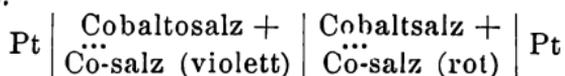
kann) so werden durchwegs die Cobaltverbindungen unbeständiger und mit der Neigung begabt sein, in Cobaltosalze (d. h. typische innere Complexsalze) überzugehen, da die Tendenz zur Complexsalzbildung bei der höheren Oxydationsstufe

1) Dissertation, Basel 1903.

2) Zeitschr. anorg. Chem., 60, 292 (1908).

stets stärker entwickelt ist als bei der niederwertigen, d. h. dem Cobaltosalz; so ist es niemals gelungen, das Cobaltosalz der Aminoessigsäure und Aminopropionsäure in reinem Zustande darzustellen, während es bei der wesentlich stärkeren α -Pyridincarbonsäure ohne Schwierigkeit zu erhalten ist. Diese Beziehungen sind in der obigen Tabelle zur Darstellung gebracht.

Durch den Aufbau geeigneter Oxydations-Reduktionsketten, z. B.



und die Messung der E. K. derselben, wird es möglich sein, die freie Energie der Umwandlung der beiden Cobaltisalze zu bestimmen und damit die Beständigkeit der beiden Formen exakt zu definieren.

Außer den Cobaltsalzen wurden Chromi-, Platin- und Kupfersalze der Picolinsäure untersucht (vgl. H. Ley und K. Ficken, Ber. deutsch. chem. Ges. 45 377 [1912]). Stereoisomerie wurde bei den Salzen des Chroms und Platins nicht aufgefunden, während sie bei den Cuprisalzen angedeutet ist.

2. Herr Krummacher:

Über Fehlerquellen bei der Energiemessung mit Anwendung auf den lebenden Organismus.

Nach einigen einleitenden Bemerkungen über Wesen und Messung der Energie erörterte der Vortragende die Methoden, den Energieverbrauch im lebenden Körper zu bestimmen. Beim ruhenden Organismus genügt es, die nach außen abgegebene Wärmemenge in einem Kalorimeter aufzufangen, da in diesem Falle andere Energiearten nicht in Betracht kommen. Aber auch Arbeitsleistungen aller Art lassen sich schließlich in Wärme überführen und als solche bestimmen. Dieses Verfahren liefert natürlich nur den Gesamtwert des Energieverbrauchs, gewährt aber keinen Einblick in die chemischen Vorgänge im einzelnen, aus denen die Energie hervorgeht. Um darüber Aufschluß zu erhalten, müssen wir das Kalorimeter mit einem Respirationsapparat verbinden, einem Apparat, der uns in den Stand setzt, die während der Versuchszeit ausgeschiedenen Kohlenstoff- und Stickstoffmengen zu ermitteln, ebenso wie die Menge des verbrauchten Sauerstoffs. So ergeben sich drei Bestimmungsgleichungen, aus denen sich die Zersetzungsgröße der drei Unbekannten: Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat, berechnen lassen. Diese Methode wurde zuerst von Rubner, später von Atwater und Bene-

dikt mit Erfolg angewandt, erfordert aber einen großen Aufwand von Zeit und Mühe.

Deshalb wird man sich, wenn irgend möglich, damit begnügen, den Energieverbrauch aus dem Stoffverbrauch abzuleiten, wie er mit Hilfe eines Respirationsapparates gefunden wird. Haben wir auf diese Weise festgestellt, wieviel Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat während der Versuchszeit zersetzt wurde, so brauchen wir nur die verbrannten Nährstoffmengen mit ihrer spezifischen Energie zu multiplizieren. Denn nach dem Gesetz von Heß ist die bei irgendeinem Vorgang entwickelte Energie unabhängig vom Verlauf des Prozesses. Im Organismus kann daher auch nicht mehr und nicht weniger Energie entstehen als in der kalorimetrischen Bombe — vorausgesetzt, daß Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen die gleichen sind. Daß diese Bedingung beispielsweise für die Verbrennungswärme des Eiweisses nicht zutrifft, ist bekannt, weshalb auch von der Verbrennungswärme nur der im Körper verbleibende Anteil, nämlich 4,1 statt 7,5 Kalorien in die Rechnung einzusetzen sind.

Anfangs- und Endzustand sind aber nicht allein durch die chemische Beschaffenheit der beteiligten Stoffe, sondern auch durch physikalische Zustandsgrößen bestimmt, nämlich Volumen, Temperatur und Aggregatzustand. Mit vollem Rechte dürfen wir daher erst dann die außerhalb des lebenden Körpers gewonnenen Resultate auf diesen selbst übertragen, wenn wir auch die Verbrennungswärme unter denselben physikalischen Bedingungen wie im Organismus bestimmen; andernfalls sind entsprechende Korrekturen vorzunehmen.

Unter den physikalischen Bedingungen ist zunächst das Volumen zu nennen. Bei der Verbrennung in der Berthelotschen Bombe bleibt es konstant, somit fällt jede äußere Arbeit fort. Spielt sich dagegen der Verbrennungsprozeß in einem offenen Gefäße ab, so wird damit in der Regel eine Volumänderung verbunden sein. Der Luftdruck wird überwunden oder umgekehrt, die Verbrennungsprodukte werden durch den Luftdruck zusammengepreßt: es wird eine positive oder negative Arbeit geleistet. So erhalten wir die Verbrennungswärme bei konstantem Druck, der noch ein zufälliger von den äußeren Bedingungen abhängiger Bestandteil anhaftet, der mit der Energie nichts zu tun hat.

Da im lebenden Organismus die Verbrennungsvorgänge natürlich nicht bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Druck stattfinden, so ist für die bei der Ausdehnung geleisteten Arbeit ebenfalls eine Korrektur anzubringen.

Stohmann und Langbein haben daher auch nach Berthelots Vorgang die mit der kalorimetrischen Bombe gewonnenen Ergebnisse immer auf konstantem Druck umgerechnet, doch liegen die Berichtigungen schon fast im Bereiche der unvermeidlichen Versuchsfehler, weshalb man heutzutage meistens davon absieht.

Die Energieentwicklung ist nun weiter bestimmt durch die Temperatur. Die Abhängigkeit läßt sich sofort in Zahlen ausdrücken, wenn wir kennen: die Wärmekapazität des Systems: Substanz + Sauerstoff vor der Verbrennung und nach der Verbrennung. Mit Hilfe eines Gedankenexperimentes, welches sich unmittelbar auf das Energiegesetz gründet, läßt sich zeigen, daß die Zunahme der Verbrennungswärme pro Celsiusgrad gleich ist dem Unterschiede der Wärmekapazitäten von Anfangs- und Endzustand. Also $\frac{dQ}{dt} = Ca - Ce$, wenn Q die Verbrennungswärme, t die Zeit, Ca die Wärmekapazität des Systems am Anfang und Ce die Wärmekapazität am Ende bedeutet. Nach den Berechnungen des Vortragenden erleidet der Brennwert aller bisher untersuchten Nährstoffe bei steigender Temperatur eine Verringerung; ebenso verhält sich auch der Harnstoff. Wie untenstehende Zusammenstellung zeigt, beträgt die Abnahme für eine Differenz von 20°, die etwa dem Unterschiede zwischen den Temperaturen im lebenden Körper und in der Bombe entspricht, 0,13—0,27%.

Abnahme der Verbrennungswärme in Prozenten für eine Temperatursteigerung von 20°:

Rohrzucker	0,17
Stärke	0,16
Eiweiß	0,16
Fett	0,16
Harnstoff	0,27

Es handelt sich also auch hier durchweg um Größen, die jedenfalls beim gegenwärtigen Stand der Methodik vernachlässigt werden dürfen.

Neben Volumen und Temperatur ist endlich der Aggregatzustand von Einfluß auf den Energiewert.

Die Verbrennungswärme können wir nur an getrocknetem Material bestimmen. Mit der Entfernung des Wassers ändert sich aber der Energiegehalt. So hat das gequollene Eiweiß, wie wir es mit der Nahrung aufnehmen, einen geringeren Energiewert als das getrocknete. Umgekehrt kommt dem Harnstoff in gelöstem Zustande eine größere Spannkraft zu als in

wasserfreiem. Demnach müssen wir auch für die Quellungs-
wärme der Nahrungsstoffe ebenso wie für die Lösungswärme
des Harns Berichtigungen an dem experimentell ermittelten
Brennwert anbringen.

Von diesen Größen beansprucht die Quellungswärme
ein höheres Interesse. Nachdem Rodewald in Kiel dieselbe
bei der Stärke mit Hilfe des Eiskalorimeters ermittelt hatte,
habe ich, in ganzen seiner Versuchsanordnung folgend, die
entsprechenden Werte im Muskeleiweiß bestimmt. Für ein
Gramm trockene Substanz erhielt ich 28 kleine Kalorien, das
ist 0,5% der Verbrennungswärme.

Es geht also aus meinen Untersuchungen hervor, daß
alle die erörterten Fehler praktisch kaum ins Gewicht fallen
und daß das bisher geübte Verfahren befriedigende Resultate
liefert.

Anhangsweise gedenkt der Redner noch einer praktischen
Nutzanwendung der Quellungswärme. Van der Hoeve¹⁾ hat
die Quellungswärme in den Augenmedien unter verschiedenen
Bedingungen bestimmt. Sie nimmt ab auf Zusatz von Salzen,
ein Ergebnis, das sich voraussagen ließ, da die Lösungswärme
der meisten Salze negativ ist. Wie die Quellungswärme werden
sich in dieser Beziehung höchstwahrscheinlich auch alle übrigen
Erscheinungen verhalten, die mit der Quellung verbunden
sind. Ist es nun richtig, daß manche Arten von Star durch
Quellung verursacht wird, so darf man eine Besserung durch
Zufuhr von Salzen erwarten, immer natürlich unter der Voraus-
setzung, daß genügend Material ins Auge gelangt. Van der
Hoeve glaubt, die gute Wirkung des Jodkaliums bei gewissen
Arten von Star auf diesen Umstand zurückführen zu können.

Aufserordentliche Hauptversammlung am 27. Juni 1913.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

I Geschäftlicher Teil.

Beschlußfassung über Neuregelung des Verhältnisses zum
Naturhistorischen Verein der preußischen Rheinlande und West-
falens sowie über Herabsetzung der Mitgliederbeiträge.

1) van der Hoeve, Die Quellungswärme der Linsen-
substanz, Bericht über die 37. Vers. der ophthalmol. Ges., Heidel-
berg 1911.

II. Wissenschaftlicher Teil.

1. Herr H. Jacobfeuerborn:

Die Psychodiden und ihre Metamorphose.

Wenn ich die Ehre habe, am heutigen Abend Ihre Aufmerksamkeit für eine kleine Schilderung aus dem Gebiete der Insektenkunde in Anspruch nehmen zu dürfen, so verhehle ich mir nicht, daß ich Sie damit auf ein Gebiet führe, dem der Nichtfachmann im allgemeinen nicht in dem Maße interessante Seiten abzugewinnen vermag, wie manchem andern Zweige der modernen Zoologie. Gewiß scheint die Entomologie kein Feld für höhere, allgemeinere Fragen darzubieten; aber dem, der sich mit dem Studium der Insektenwelt, im besonderen der Metamorphose der Insekten, eingehender befaßt, lohnt sie die Mühe mit einer Fülle ebenso in ihren Einzelheiten interessanter, wie für die Lösung höherer Fragen wertvoller Tatsachen.

Ich führe Ihnen heute eine kleine, eng umschriebene Dipterenfamilie vor, in welcher die Imagines schon wegen ihrer äußerst charakteristischen Form und ihres zum Teil massenhaften Auftretens ein allgemeines Interesse verdienen, während die Larven der einzelnen Arten dieser Familie durch eine Reihe sehr bemerkenswerter Eigenschaften, vor allem durch eine hochgradige Anpassung an ihre jeweilige Lebensweise sich auszeichnen.

Gewiß sind Ihnen allen schon einmal zarte, kleine, hellgrau bis weißlich gefärbte, durch ihre großen Flügel und ihre dichte Behaarung an winzige Motten erinnernde Mückchen vor Augen gekommen, sei es, daß das eine oder andere Exemplar an Sommerabenden durch das offene Fenster vom Licht herbeigelockt auf Ihren Arbeitstisch niedertaumelte und Ihre Aufmerksamkeit erregte, sei es, daß Ihnen gelegentlich an den Fenstern und Wänden von Stallgebäuden oder eines Ortes, den man im Hause den stillen zu nennen pflegt, diese kleinen Mücken auffielen. Es gehören diese überall verbreiteten Mücken der Gattung *Psychoda* an. Sie verdanken ihren Namen — ψυχή heißt im übertragenen Sinne Schmetterling — den verhältnismäßig sehr großen Flügeln und der dichten, wolligen Behaarung, durch welche sie, wie schon gesagt, motten- oder schmetterlingsähnliches Aussehen erhalten. Auch der Flug der Mücken ist flatternd wie bei einer Motte. Außer der Gattung *Psychoda* gehören zur Familie der *Psychodidae*, welche von der Gattung *Psychoda* den Namen erhalten hat, noch eine Reihe weiterer Gattungen, von welchen für die mitteleuropä-

ische Fauna fast ausschließlich nur noch die Gattungen *Pericoma* und *Ulomyia* in Betracht kommen. Die Psychodiden sind ausgesprochene Tiere des Feuchten; man findet die Mücken, von denen, wie schon gesagt, einige Arten recht häufig sind, überall an feuchten Orten; und zwar die zur Gattung *Psychoda* gehörenden Arten in der Nähe vegetabilischer Abwässer, in Ställen, auf Aborten, sowie einige Arten vorzugsweise auf Viehweiden oder in der Nähe solcher; die *Pericoma*- und *Ulomyia*-arten an Flußufern, Gräben, Tümpeln und feuchten Waldstellen, wo sie auf Ufergräsern und Sumpfpflanzen oder an der Unterseite von Blättern sitzen.

Man kann die Mücken der Gattung *Psychoda* einerseits und der Gattungen *Pericoma* und *Ulomyia* andererseits im allgemeinen leicht unterscheiden; die ersteren sind weißlich bis hellgrau und tragen ihre Flügel in der Ruhe dachförmig gestellt, die letzteren dunkelbraun bis schwärzlich und tragen ihre Flügel flach ausgebreitet. Die Merkmale der Arten stützen sich in den bis jetzt vorliegenden systematischen Zusammenstellungen in der Hauptsache auf Fühler, Flügelgeäder und Färbung. Die Unsicherheit, die über manche Arten in der Literatur herrscht, erfordert dringend die Berücksichtigung weiterer morphologischer Eigentümlichkeiten, von welchen die bei den männlichen Psychodiden außerordentlich kräftig ausgebildeten Hypopygien und vielleicht eigenartige, an den Fühlern vorkommende Sinnesorgane in erster Linie in Betracht kommen dürften. Vor allem wird ein systematisches Studium der Larven zu einer sicheren Scheidung der Arten beitragen.

Über die Biologie der Mücken ist nur wenig zu sagen. Die Imagines scheinen, nachdem sie die Puppenhülle verlassen haben, nur die Reifung ihrer Geschlechtsprodukte abzuwarten, um nach einem kurzen Dasein mit der Sorge für eine Nachkommenschaft ihr Leben zu beschließen. Vielleicht nehmen sie noch etwas flüssige Nahrung zu sich; der Darmkanal erweist sich jedoch bei anatomischer Untersuchung der Imagines als in der Regel sehr reduziert. In dem Abdomen der Mücken findet man fast nur noch die Geschlechtsorgane. Bei den Weibchen, die schon an sich meist etwas größer als die Männchen sind, wird der sehr kräftige Hinterleib fast völlig von den zwei großen Eischläuchen eingenommen, während bei den Männchen das verhältnismäßig kleine Abdomen ausgezeichnet ist durch einen auffallend großen äußeren Begattungsapparat, der aus vier kräftigen, mit Gelenken versehenen Haken besteht. Mit diesen Haken, die wie Zangen wirken, faßt das Männchen bei der Begattung das Hinterende

des Weibchens, welches bald darauf seine 50—60, von einem gallertigen Schleim eingehüllten Eier ablegt. Oft findet man hinterher das tote Weibchen auf dem Eihaufen, dessen klebriger Schleim es festgehalten hat.

Man kann diese Vorgänge bei den Abwasserformen, *Psychoda plalaenoides* und *sexpunctata*, leicht im Zuchtglase beobachten. Die Pericomaarten haben mich bisher vergeblich darauf warten lassen; es ist mir auch nicht gelungen, sie im Freien bei der Begattung oder Eiablage zu beobachten.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten: wie überwintern diese Tiere? Mir scheint bei den Pericomaarten der Fortbestand der Art vorzugsweise durch eine Überwinterung der Larven gesichert zu sein. Jedenfalls fand ich bisher im Winter keine Imagines, wohl aber zu jeder Zeit an geeigneten Orten die Larven dieser Gattung. Bei den Psychodaarten ist es ausgeschlossen, daß die kurzlebigen Larven überwintern. Es ist vielleicht bei den Abwasserformen nicht unmöglich, daß dieselben sich unter geeigneten Umständen den ganzen Winter über fortpflanzen; bei den Mistformen auf den Viehweiden ist dies natürlich unmöglich. Bei den Psychodaarten ist daher eine Überwinterung der Imagines erforderlich. In der Tat habe ich auch im Winter zu einer Zeit, wo die Larven sicher noch keine geeignete Nahrung finden konnten, Imagines von Psychodaarten fangen können, z. B. fand ich wiederholt an alten Eichen in einem Walde Psychodamücken, die sich in den tiefen Rissen der Borke versteckt hielten.

Was die Verbreitung der Psychodiden in Westfalen angeht, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die Abwasserarten überall verbreitet sind. Besonders auf den Abwässern von Molkereien und ähnlichen Betrieben, auf den Küchenabwässern auf dem Lande sind in der Regel die Larven dieser Arten in großer Menge zu finden. Außerdem bietet aber gerade das Münsterland mit seinen vielen von Gebüsch und Wallhecken umgebenen Viehweiden günstige Bedingungen für eine Reihe weiterer Psychodaarten, deren Larven sich von dem Weidemist ernähren. Auf größeren, offenen Flächen findet man dieselben selten; aber auf den kleinen geschützten Weiden der Umgegend von Münster kann man fast regelmäßig Psychodiden fangen.

Die Pericomaarten sind gleichfalls in Westfalen mit mehreren Arten überall verbreitet. Pericomalarven sind durchaus nicht so selten, als man aus der bisherigen Unkenntnis derselben schließen möchte; man kann sicher sein, fast an jedem Graben oder Tümpel, dessen Wasserstand nicht allzu periodisch ist,

und an dessen Rande sich faulende Pflanzen und Gräser vorfinden, die Larven der einen oder andern Art zu entdecken.

Ohne Zweifel ist die Zahl der in Deutschland vorkommenden Psychodidenarten — wie die bis jetzt in meinem Besitz gelangten Larven, Puppen und Imagines zeigen — eine größere, als von Meigen, Schiner, Grünberg und anderen angegeben ist¹⁾.

Ich kann es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. Thienemann für seinen Hinweis auf die Lücken in der Kenntnis der Psychodiden und für seine ausgedehnte Unterstützung im Sammeln meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Die Larven sind, worauf schon der Aufenthalt der Mücken hindeutet, an Feuchtigkeit gebunden; ihr Leben spielt sich sozusagen an der Grenze zwischen Wasser und Land ab. Die Larven der *Psychoda*arten sind typische Bewohner organischer, vor allem pflanzlicher Abfälle, sie leben auf den Schlammablagerungen von Abwässern, auf feuchtem Mist, faulenden Pflanzen und Früchten, auch auf faulen Pilzen. Die Abwasserformen spielen durch ihr zum Teil massenhaftes Auftreten und ihre große Gefräßigkeit eine nicht unbedeutende Rolle bei der biologischen Reinigung der Abwässer.

Die *Pericomalar*ven sind ebenfalls Detritusfresser, aber ihr Vorkommen ist fast ausschließlich an das Süßwasser gebunden. Einige Arten sind Bewohner fließender Gewässer, wo sie an der Oberfläche des Wassers vorzugsweise im Moos leben, z. B. auf bemoosten Steinen in seichten Gebirgsbächen, an moosbewachsenen Mühlenwehren und ähnlichen Orten. Andere Arten sind Bewohner seichter bzw. schwach berieselter Felswände. Wieder andere Larven leben auf faulenden Pflanzenteilen, die am Rande von Wasserläufen, Gräben, Tümpeln und an feuchten Waldstellen den Boden bedecken, besonders gern im Quellgebiet der Gebirgsbäche.

Die Larven der *Pericoma*arten sind im Vergleich zu den Psychodalarven außerordentlich träge, oft sitzen sie lange regungslos an einer Stelle. Ihre Lebensdauer bis zur Verpuppung umfaßt einen sehr langen Zeitraum, in der Regel scheinen die Larven zu überwintern. Das Larvendasein der *Psychoda*arten ist im Vergleich dazu äußerst lebhaft und

1) Eine eingehendere Arbeit über die Metamorphose der Psychodiden, welche an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, hoffe ich demnächst abschließen zu können.

kurz, oft geht eine Generation schon nach acht bis zehn Tagen zu einer noch kürzeren Puppenruhe über.

Wenn man von einzelnen kurzen Notizen absehen will, sind bis jetzt erst von zwei europäischen Psychodiden die Larven und Puppen eingehender beschrieben worden, diejenigen von *Pericoma canescens* 1895 durch Miall und die von *Psychoda sexpunctata* 1905 durch Dell und 1909 durch Zuelzer.

Die Metamorphose einiger brasilianischer Psychodiden, die von der europäischen Arten in mancher Hinsicht abweicht, hat 1895 Fritz Müller beschrieben.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, Ihnen im einzelnen eine Beschreibung der mir bis jetzt bekannten Larven und Puppen der Psychodaarten zu geben; ich möchte nur eine allgemeine Charakteristik der Larven versuchen und vor allem Ihnen ein Bild geben von der schon erwähnten Anpassung der Larven an ihre Lebensweise und ihren jeweiligen Aufenthaltsort.

Ohne den Resultaten, die sich aus einer vergleichend-anatomischen Untersuchung der Imagines ergeben werden, vorgreifen zu wollen, möchte ich die Larve der im Moos fließender Gewässer lebenden Pericomaarten, etwa die von Miall beschriebene Larve von *Pericoma canescens*¹⁾, als typische Psychodidenlarve ansprechen und von ihr die übrigen Formen ableiten.

Die Larve von *Pericoma canescens*, welche ich vor allem an moosbewachsenen Mühlenwehren oft in sehr großer Anzahl sammeln konnte, ist etwa 8 bis 9 mm lang, von langer spindelförmiger Gestalt und besitzt einen wohl ausgebildeten Kopf und elf Körpersegmente. Sie ist fußlos und bewegt sich wurmförmig, wobei Chitinborsten an der Unterseite des Körpers sie unterstützen. Auch der Rücken ist mit kleinen Chitinhöckerchen und Borsten dicht besetzt; die Larve erhält durch die starke Chitinbewaffnung ein dunkles, schwarzbraunes Aussehen. Der Rücken ist noch besonders bewehrt durch größere Chitinschilder, von denen sich auf den vier ersten Segmenten je zwei, auf den übrigen, abgesehen vom Analsegmente, je drei vorfinden. Die drei ersten Schilder sind in der Regel in der Mitte geteilt; an dieser Stelle zerreißt bei der Häutung oder Verpuppung die Larvenhaut. Auf der Rückseite, in regelmäßiger Anordnung auf die Schilder verteilt, und an den

1) Ich verweise auf die Abbildung in Brauer, Süßwasserfauna Deutschland, Heft 2A, p. 21.

Seiten der Larve befinden sich stärkere, rückwärts gekrümmte Borsten; durch diese wird die Larve in dem Moos, in dem sie lebt, festgehalten und vor dem Weggeschwemmtwerden geschützt.

Die Larve atmet, wie alle Psychodidenlarven, atmosphärische Luft. Sie ist amphipneustisch, d. h. sie hat sowohl am Hinterende wie vorn am ersten Segment Atemöffnungen. Zwei große Stigmen befinden sich am Ende des Analsegmentes. Von diesen gehen zwei große Tracheenhauptstämme aus, die den Körper der Länge nach durchziehen und durch ihre kleinen Seitenäste den einzelnen Organen frischen Sauerstoff zuführen. Damit diese Stigmen dauernd mit der Luft in Verbindung bleiben, sind sie, ähnlich wie bei manchen anderen Insektenlarven, von einem fächerförmig ausgebreiteten Borstenkranz umgeben, der durch vier borstenbesetzte Fortsätze des Analsegmentes gebildet wird. Die Larve ist befähigt, selbst wenn sie von der Strömung des Wassers fortgeschwemmt wird, sich mit diesem Borstenkranz, der an der Oberfläche des Wassers ausgebreitet ist, schwebend zu erhalten und nimmt, wenn sie untergetaucht wird, eine größere Luftblase zwischen den Borsten mit.

Außer diesen beiden hinteren Stigmen besitzen alle Psychodidenlarven, in der Regel auf zwei tubenförmigen Fortsätzen, zwei weitere Stigmen vorn am ersten Körpersegmente. Ob bei allen Larven diese vordere Stigmen funktionieren, erscheint mir zweifelhaft, jedenfalls spielen sie bei den meisten Larven eine sehr untergeordnete Rolle.

Die Puppe von *Pericoma canescens*, eine pupa obtecta, ist von kurzer gedrungener Gestalt, oben breit und nach unten spitz zulaufend. Die Puppen aller Psychodiden gleichen sich ungemein. Sie besitzen durchweg an den Abdominalsegmenten kleinere und größere Borsten, besonders an den Rändern der Segmente, durch welche ihnen ein gewisser Halt an ihrer Unterlage und eine leidlich gute Fortbewegungsmöglichkeit gewährleistet wird. Die Puppen atmen durch zwei Thorakalhörner, deren Form bei den verschiedenen Arten eine mehr oder weniger große Abweichung zeigt.

Wenn wir nun zur Betrachtung anderer Psychodidenlarven übergehen, so können wir zunächst konstatieren, daß die charakteristischen Eigenschaften, die ich an der Larve von *Pericoma canescens* kennzeichnete, in ihren Grundlagen bei allen anderen Larven wiederkehren, so daß man eine Psychodidenlarve in der Regel sofort als solche erkennen kann. Die Eucephalie, die lange spindelförmige Gestalt, die amphipneustische Atmung ist allen Psychodidenlarven eigentümlich.

Aber auch die Bewaffnung des Körpers mit großen und kleinen Borsten und Chitinhöckerchen, die Bedeckung des Rückens mit Chitinschildern, die Verlängerung des Analendes in vier mit Borsten besetzte Fortsätze finden wir bei allen andern Larven vor, wenn natürlich auch in der Ausbildung dieser Eigenschaften mehr oder minder große Variationen obwalten.

Die Larven der *Psychoda*arten, um bei der bisher gebräuchlichen systematischen Reihenfolge zu bleiben, zeigen im Vergleich zu der gekennzeichneten Larve von *Pericoma canescens* eine Reihe von erheblicheren Abweichungen, die durch die veränderte Lebensweise bedingt wurden. Zunächst sind sie im allgemeinen dünnhäutiger und daher von hellerer Färbung als die Pericomalarve. Der starke Borstenbesatz der Larve von *Pericoma canescens* ist hier nicht vorhanden, jedoch tragen manche Formen, besonders ältere Larven, einen dichten Pelz von kurzen oder längeren, meist gefiederten, aber nicht starren Borsten. Die Rückenschilder sind bei einigen Formen fast ganz oder doch bis auf die vorderen und hinteren Schilder verschwunden, bei andern trägt der Rücken die typische Anzahl von Schildern. Die Larven ragen meist mit dem Rücken aus dem Schlamm oder dem Mist, auf dem sie leben, heraus; es mögen die Chitinschilder des Rückens daher hier den Zweck haben, den Rücken zu schützen.

Das Analsegment ist bei den *Psychoda*arten meist beträchtlich verlängert, doch gibt es Ausnahmen davon. Jedenfalls sind aber bei allen *Psychoda*larven die vier Analfortsätze und der Borstenbesatz derselben sehr stark reduziert, bei manchen Arten fast ganz verschwunden. Es liegt ja auch die Gefahr, untergetaucht oder weggeschwemmt zu werden, bei den auf dem Schlamm der Abwässer lebenden Arten nur in sehr geringem Maße, bei den auf dem Mist lebenden Formen gar nicht vor.

Eine der im Mist gefundenen Larvenarten zeigt eigenartige Abweichungen von der typischen *Psychoda*larve. Sie ist die kleinste aller *Psychodiden*, nur 2 bis 3 mm groß, selten und schwer zu finden. Sie lebt nicht auf dem Mist, wie die andern Formen, sondern in demselben, und zwar anscheinend mit Vorliebe in Pferdemist. Ihr Borstenbesatz ist ein äußerst dichter und in eigenartiger, komplizierter Weise organisiert. Die Segmente tragen, abgesehen von den vorderen, auf dem Rücken mehrere lange, steife, nach hinten gerichtete Borsten, außerdem an den Seiten je drei zu Platten umgebildete, gefiederte Borsten, die sich in einer Ebene zu einem Halbkreis zusammenlegen, während eine vierte bogenförmig nach hinten

gerichtete Borste sich dem äußeren Rande dieser halbkreisförmigen Platte dicht anschmiegt. Außerdem befinden sich an der Unterseite der Larve zu beiden Seiten viele lange gefiederte Borsten. Es mag dieser reiche Borstenbesatz eine Anpassung der Larve an das Leben im Innern des Mistes darstellen, vor allem als Mittel zur Fortbewegung.

Wir sehen also bei den Psychodalarven auf der einen Seite Reduzierung des Borstenbesatzes bis zum fast völligen Verlust, auf der anderen Seite höchste Vervollkommnung desselben.

Dieselben zwei Wege der Umformung können wir bei den *Pericomalarven* beobachten.

Je mehr einerseits die *Pericomalarven* der langen steifen Rückenborsten und der langen Analfortsätze entbehren konnten, indem sie eine andere Lebensweise angenommen haben, um so mehr haben sie dieselben verloren, während die Rückenschilder und die Bewaffnung des Körpers, vor allem der Rückenseite durch zahlreiche Chitinhöckerchen als Schutz gegen Feinde, insbesondere wohl auch gegen atmosphärische Einflüsse, erhalten bleiben. Aber auch die Chitinschilder, die für die *Pericomalarven* so charakteristisch sind, und die bei den im Moos fließender Gewässer lebenden Arten wohl in erster Linie den Zweck haben, den starken Borsten als feste Basis zu dienen, können bis auf kleine Reste reduziert sein, wie das die Larve von *Pericoma notabilis* zeigte, die auf feuchtem, mit faulenden Gräsern bedecktem Boden lebt und nur noch Reste von Chitinschildern besitzt.

Andererseits ist der Borstenbesatz — ich meine hier in erster Linie die langen Rückenborsten — einem anderen Zwecke angepaßt worden.

Es ist leicht einzusehen, daß zwischen diesen Borsten sich allerlei Schmutz, den das Wasser mit sich führt, festsetzt; und so findet man auch bei den *Pericomalarven*, die Borsten auf dem Rücken tragen, durchweg eine mehr oder minder große Verschmutzung vor.

Diese ohne Zweifel ursprünglich zufällige Verschmutzung haben sich nur einige Arten zunutzen gemacht. Die Larven einiger *Pericomiden*, welche auf faulendem Laub, auf dem feuchten, schmutzigen Sande am Rande von Gräben oder Bächen leben, haben die Rückenborsten nicht verloren, obwohl sie ihrer als „Retentionsorgane“ nicht mehr bedürfen. Man findet diese Larven stets mit einer mehr oder minder großen Schmutzdecke, die nur Kopf und Analende freiläßt, vor, so daß die Annahme naheliegt, daß die Verschmutzung eine nicht mehr rein zufällige ist.

In hohem Maße zeigt die Verschmutzung die Larve von *Pericoma nubila*. Thienemann fand diese Larve im Sauerland an berieselten Felsen, welche von einer feuchten Lehm-schicht bedeckt waren, wie man solche an durch den Stein gehauenen Straßen im Gebirge nicht selten findet.

In seiner Arbeit über *Orphnephila* (Brüssel 1910) beschreibt Thienemann die Verschmutzung dieser Larve. Sie ist völlig von Lehm bedeckt, der in den vielen Borsten festhaftet. Ich habe mich an Ort und Stelle überzeugen können, wie schwer es ist, die Larve, die völlig ihrer Umgebung angepaßt ist, zu entdecken.

Wenn wir uns die Borsten der Larve näher ansehen, so können wir konstatieren, daß dieselben im Vergleich zu den Borsten von *Pericoma canescens* in bedeutend vermehrter Anzahl vorhanden, daß sie außerdem bedeutend länger und nach vorn und hinten gekrümmt sind. Man könnte zwar sagen, daß diese starken Borsten etwa einen Schutz gegen äußere Feinde der frei auf den Felsen lebenden Larve darstellen, und daß die Verschmutzung auch bei dieser Larve eine zufällige sei. Aber ich bin der Überzeugung, daß man die Larve von *Pericoma nubila* nie anders als mit dieser starken Verschmutzung vorfindet, und daß die Vermehrung und Verlängerung der Borsten eine Anpassung an diese sind.

Ich habe für meine Überzeugung eine Stütze vor allem darin gefunden, daß ich später eine Larve entdeckte, welche in noch höherem Maße verschmutzt ist.

Ich fand auf faulendem Holz, das am Rande eines Waldtümpels in der Nähe von Gütersloh lag, durch Zufall eine Pericomalarve, die so sehr dem Holz glich, daß ich Mühe hatte, die für eine Aufzucht der Larven nötige Anzahl derselben zusammen zu bringen.

Dicke, schwarze Schmutzklumpen bedecken den Rücken dieser Larve, sie gleicht so völlig dem faulenden Holz oder den faulenden, schmutzbedeckten Blättern, auf welchen sie fast regungslos sitzt. Hier ist kaum ein Zweifel möglich, daß die Verschmutzung eine zur Larve wesentlich zugehörige ist. Den Beweis für die Anpassung der Larve an die Verschmutzung liefern die Borsten, die bei dieser Larve außerordentlich zahlreich und zu langen, vielfach verschlungenen, feinen Fäden ausgezogen sind, welche den Schmutz so innig zu dicken Klumpen zusammenhalten, daß man ihn nur entfernen kann, wenn man die Borsten abreißt. Auch scheint mir die Tatsache, daß man die kleinen larvalen Antennen, welche bei allen anderen Psychodidenlarven direkt dem Kopf aufsitzen,

bei dieser Larve auf längeren, unter dem [Schmutz hervorragenden Fortsätzen findet,]eine Anpassung an die Verschmutzung zu sein.

Man ist versucht, wenn man diese und die übrigen verschmutzten Pericomalarven im Freien und in ihrer Umgebung sieht, an eine Art von Maskierung zu glauben. Gewiß ist anzunehmen, daß die Larven durch ihre Verschmutzung gegen äußere Feinde, es kämen hier wohl vor allem Vögel in Betracht, geschützt werden, indem sie ebenso unauffindbar wie auch wohl ungenießbar sind.

Aber ich glaube, daß der eigentliche Zweck der Verschmutzung in dem Feuchtigkeitsbedürfnis der Larven zu suchen ist.

Die dicke Schmutzdecke mit ihrer schwammartigen Beschaffenheit ist im hohen Maße befähigt, lange Zeit Feuchtigkeit zurückzuhalten und die Larve, welche man oft an Stellen findet, die nur noch eben feucht sind, vor dem Trockenwerden zu schützen.

Jedenfalls dürfte die Tatsache, daß ein ursprünglich ohne Zweifel zufälliger Zustand ein dauernder, einem bestimmten Zwecke dienender geworden ist und auf die Organisation des Tieres verändernd eingewirkt hat, nicht uninteressant sein.

2. Herr August Thienemann:

Die Salzwassertierwelt Westfalens.

Bericht über die gemeinsam mit Herrn Robert Schmidt ausgeführten Untersuchungen der Salzwasserfauna Westfalens. Vgl. Robert Schmidt: Die Salzwasserfauna Westfalens, Dissertation, Münster 1913 (Sonderabdruck aus dem Jahresberichte des Westfälischen Provinzialvereins für Wissenschaft und Kunst, Zoolog. Sektion). — August Thienemann: Die Salzwassertierwelt Westfalens, Verhandl. Deutsch. Zoolog. Gesellsch. 1913

3. Herr Walter Stempell demonstriert lebende Ameisenlöwen.

Sitzung vom 19. Juli 1913.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

Geschäftlicher Teil.

Beschlußfassung über die vorgeschlagene Statutenänderung.

Wissenschaftlicher Teil.

1. Herr A. Thiel (Marburg):

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Nickelsulfids.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ war über Versuche berichtet worden, die der Vortragende, zum Teil gemeinsam mit H. Ohl, angestellt hatte, um Material für eine Erklärung des schon lange bekannten, bisher jedoch noch ungelösten Widerspruches im Verhalten der Sulfide des Nickels und Kobalts zu gewinnen. Es konnte gezeigt werden, daß die Ausscheidung der genannten Sulfide aus ammoniakalischer wie aus saurer Lösung unter geeigneten Versuchsbedingungen mit einer Verzögerung erfolgt, die einen gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Ionenarten erkennen läßt. In dieser Tatsache wurde ein Hinweis darauf gesehen, daß hier wohl eine ausgesprochene Zeitreaktion vorliegt. Es wurde angenommen, daß das Produkt dieser Zeitreaktion eine schwerlösliche Form der Sulfide sei, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit auch dann ausscheidet, wenn die Versuchsbedingungen (Armut an Ni⁺⁺ und S^{''}) den Eintritt der bekannten, raschen, in der analytischen Chemie benutzten Fällungsreaktion der Nickelsalze (mit Alkali- oder Ammonsulfid in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung) nicht mehr gestatten. Dabei wurde von der Ansicht ausgegangen, daß das widerspruchsvolle Verhalten jener Sulfide, die bekanntlich aus einigermaßen stark saurer Lösung nicht ausfallen, dagegen, aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung gefällt, sich in mäßig konzentrierten, nicht oxydierenden starken Mineralsäuren nicht mehr auflösen, darauf beruhe, daß das primär gebildete, leichtlösliche Sulfid sich rasch in eine schwerer lösliche Form umwandelt. Letztere sollte dann auch diejenige Substanz sein, die aus ionenarmen Lösungen der Reagentien mit gesetzmäßiger Verspätung ausgeschieden wird. Die gefundene Zeitreaktion würde danach

1) Diese Sitzungsberichte 1910, 25.

der Bildung der schwerlöslichen Form, sei es aus dem ungespaltenen Anteile des leichtlöslichen Sulfids in ungesättigter Lösung, sei es direkt aus den Ionen, entsprechen. In beiden Fällen müßte dann die schwerlösliche Form zur leichtlöslichen im Verhältnis eines Polymeren stehen.

Nickel- und Kobaltsulfid verhalten sich auch hinsichtlich der Ausscheidungszeitreaktion sehr ähnlich mit dem alleinigen Unterschiede, daß die des letzteren anscheinend erheblich rascher abläuft.

Die bisher in der Literatur diskutierten Möglichkeiten, das Verhalten der beiden Sulfide bei der Fällung und Auflösung zu erklären, sind folgende:

1. Die Sulfide von Nickel und Kobalt sind an sich schwerlöslich. Dann ist die Schwerlöslichkeit der Niederschläge in Säuren selbstverständlich; die Nichtfällbarkeit aus stärker sauren Lösungen beruht auf einer sehr hartnäckigen Übersättigung.
2. Die beiden Sulfide fallen primär in einer leichtlöslichen Form aus und wandeln sich erst nachträglich in eine schwerlösliche Form um.

Zugunsten der ersteren Auffassung kann die Tatsache herangezogen werden, daß auch aus sauren, sogar aus ziemlich stark mineral-sauren Lösungen Sulfidniederschläge durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff gewonnen werden können, namentlich in der Hitze.

Für die zweite Auffassung sprechen die Ergebnisse einiger orientierenden Versuche von W. Herz¹⁾, der frischgefälltes Kobaltsulfid und Nickelsulfid zum Teil löslich fand.

Da das bisher vorliegende Material eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Ansichten noch nicht gestattete, wenn auch die früher mitgeteilten Versuche des Vortragenden ebenfalls zugunsten der zweiten Auffassung sprachen, hat der Vortragende neue Versuche in größerem Umfange gemeinsam mit H. Geßner angestellt und zwar zunächst am Nickelsulfid. Im folgenden sollen die hauptsächlichsten Ergebnisse kurz dargestellt werden, während alle Einzelheiten einer späteren ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Die zu beantwortenden Fragen waren folgende:

- a) Existiert wirklich eine leichtlösliche Form des Nickelsulfids?
- b) Wenn ja, wandelt sie sich freiwillig in schwerlösliches Sulfid um und unter welchen Bedingungen?

1) Z. f. anorg. Chem. 27, 390 (1901); 28, 342 (1901).

- c) Entsteht bei dieser Umwandlung dasselbe Produkt, das man auch aus stärker sauren Lösungen, namentlich in der Hitze, sich allmählich ausscheiden sieht?
- d) Welches ist der Mechanismus der Umwandlungsreaktion, und in welchem Verhältnis stehen mithin die verschiedenen Formen zueinander?

Wir haben vorläufig die ersten drei Fragen zu beantworten gesucht und dabei die folgenden Ergebnisse erhalten:

1. Behandelt man frischgefälltes Nickelsulfid (aus Nickelsalz und primärem Natriumsulfid) unter Rühren an freier Luft mit H_2S -gesättigten Lösungen starker Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) in verschiedener Konzentration, so löst sich ein Teil des Niederschlages auf, und zwar ist der während 5 Minuten gelöste Anteil bei mäßigen Säurekonzentrationen oberhalb etwa 0,7 n praktisch konstant. Säuren dieser Konzentration scheinen also geeignet zur Trennung des löslichen vom „unlöslichen“ Anteile derartiger Niederschläge. Wir wählten in der Folge stets 2 n-Salzsäure als Trennungsmittel.

2. Der in H_2S -gesättigter 2 n-HCl gelöste Anteil erreicht bei fortgesetzter Einwirkung des Lösungsmittels einen oberen Grenzwert. Dieser liegt um so höher, je kürzere Zeit das Sulfid nach der Fällung mit der Mutterlauge zusammen der Luft ausgesetzt worden war. Luftzutritt begünstigt also offenbar die Abnahme des Gehalts an löslichem Sulfid, und zwar war diese Abnahme bedeutender, wenn die Mutterlauge Nickelsalz im Überschuß enthielt, als wenn Sulfidüberschuß vorhanden war. Die Temperatur hat zwischen 0° und 25° keinen erkennbaren Einfluß.

Beispiel: Als rund 0,15 g Sulfid unter der sulfidhaltigen Mutterlauge nur 5–10 Sekunden gerührt wurden, lösten sich in der sodann zugefügten Säure 73 % des Niederschlages auf; wurde dagegen 15 Minuten lang gerührt, so sank der lösliche Anteil auf 28 %.

In der Folge wurde mit Rücksicht auf diesen Einfluß des Luftzutritts stets unter Luftabschluß (in einer Stickstoffatmosphäre) gearbeitet. Die so gewonnenen Niederschläge wurden zunächst analysiert, um festzustellen, ob der lösliche Anteil wirklich Sulfid oder nicht vielmehr, wenigstens teilweise, irgendeine andere in Säuren leichtlösliche Nickelverbindung (basisches Salz oder Hydroxyd) ist. Hierbei zeigte sich:

3. Der lösliche Anteil enthält Nickel und Sulfidschwefel im Atomverhältnis 1:1, ist also tatsächlich reines Sulfid.

4. Die Behandlung der Niederschläge mit 2 n-HCl lieferte das unerwartete Ergebnis, daß auch der schwerer lösliche

Rückstand noch nicht einheitlich ist, sondern einen in siedender 2 n-HCl allmählich löslichen und einen darin praktisch unlöslichen Anteil enthält. Bezeichnet man die somit in der Dreizahl vorhandenen Bestandteile der Nickelsulfidniederschläge der Reihe nach (mit fallender Löslichkeit) als α -, β - und γ -NiS, so ergibt sich für ihr Verhalten gegenüber 2 n-HCl folgendes Bild:

α -NiS: rasch löslich in kalter, H_2S -gesättigter 2 n-HCl ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;

β -NiS: in kalter, H_2S -gesättigter Salzsäure beschränkt löslich, nämlich im Mittel zu 0,0033 g auf je 100 ccm Lösungsmittel (niedrigster beobachteter Wert 0,0009 g, höchster 0,0065 g); löst sich langsam in siedender 2 n-HCl ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;

γ -NiS: in kalter, H_2S -gesättigter 2 n-HCl nicht nachweisbar löslich; löst sich in siedender 2 n-HCl beschränkt und zwar im Mittel zu 0,0013 g auf je 100 ccm (beobachtetes Minimum 0,0008 g, Maximum 0,0021 g).

5. Auch β - + γ -NiS und reines γ -NiS zeigen, ebenso wie α -NiS und Gemische aus allen drei Formen, die Zusammensetzung (Atome) Ni : S = 1 : 1.

6. Umwandlungserscheinungen.

a) Präparate mit viel α -NiS lassen sich bei Luftabschluß unter reinem Wasser lange Zeit ohne merkliche Abnahme des α -NiS-Gehaltes aufbewahren. Dagegen erfolgt eine Umwandlung von α -NiS in β - + γ -NiS auch unter Luftabschluß durch gewisse schwach lösend wirkenden Agentien, wie kalte verdünnte Essigsäure (0,2 normale wandelt in 7 Stunden vollständig um) und kaltes wässriges Ammoniak (nach 7 Stunden war die Umwandlung sehr deutlich, aber noch unvollständig). Es handelt sich dabei aber nicht etwa um eine relative Anreicherung der schwerer löslichen Anteile infolge einer Entfernung des leichten löslichen; vielmehr nahm die Gesamtmenge des Schwerlöslichen absolut zu. Auch nahm das Lösungsmittel (ausser beim Ammoniak) keine nennenswerten Mengen gelösten Nickelsalzes auf.

b) β -NiS wird in γ -NiS verwandelt durch mehrstündiges Kochen mit 2 n-Essigsäure. Zusatz von Natriumacetat verzögert die Umwandlung etwas.

c) Bei Luftzutritt wandelt sich α -NiS in Gegenwart von H_2S nachweislich in β - + γ -NiS um. Ein Präparat mit einem anfänglichen Gehalt an α -NiS von 79% zeigte nach $\frac{3}{4}$ stündigem Rühren an der Luft unter gleichzeitiger Sättigung mit H_2S nur noch 31% α -NiS.

7. Darstellung der verschiedenen NiS-Formen.

Ganz allgemein gilt, daß sich die löslicheren Formen niemals ganz frei von den schwerer löslichen herstellen lassen. Die einzige Form, die ganz rein erhältlich ist, ist also γ -NiS.

α -NiS wird vorwiegend erhalten, wenn verdünnte Lösungen von Alkalisulfid in der Kälte und bei Luftabschluss langsam mit verdünnten Nickelsalzlösungen vermischt werden. Unter diesen Umständen wurden α -NiS-Gehalte bis zu 85 % beobachtet. Die Präparate lassen sich durch Waschen reinigen, auch mit Alkohol usw. von Wasser befreien, ja durch Erhitzen, selbst Glühen, trocknen, ohne ihren Gehalt an α -NiS völlig einzubüßen. Allerdings wird aus den getrockneten und erst recht aus den geglühten Präparaten das α -NiS bedeutend langsamer herausgelöst; auch scheint der Gehalt daran geringer zu sein.

β -NiS entsteht vorwiegend, neben wenig γ -NiS, aber α -NiS-frei, wenn heiße, mit Essigsäure versetzte Nickelacetatlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ferner durch Fällung essigsaurer, viel Alkali-tartrat enthaltender Nickelsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, sowie durch Umwandlung von α -NiS mit kalter Essigsäure.

γ -NiS bleibt als Rückstand, wenn Präparate, die alle drei Formen enthalten, mit 2 n-HCl erschöpfend ausgekocht werden; es entsteht ferner durch Fällung nicht zu stark mineralsaurer Nickelsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in der Hitze (verspätet), endlich durch Umwandlung von β - (+ α -)NiS durch Kochen mit Essigsäure.

8. Unter den Bedingungen der analytischen Praxis bilden sich zunächst alle drei Formen nebeneinander. Durch zweckmäßige Nachbehandlung kann der Gehalt an α - bzw. α - + β -Sulfid beseitigt werden. Auch unter gewissen Bedingungen, unter denen schließlich nur die schwerer löslichen Formen beständig sind, fällt α -NiS mit aus. Das deutet darauf hin, daß die Bildung der beständigen Formen merklich Zeit braucht (was ja auch aus den früheren Versuchen geschlossen wurde), während die Fällung des α -NiS unvergleichlich viel schneller erfolgt.

Bei genügender Armut an Ni^{++} und S^{--} bleibt die Fällung von α -NiS ganz aus, z. B. bei der Behandlung des Tartratkomplexes mit H_2S in essigsaurer Lösung oder bei der Einwirkung von H_2S auf geeignete schwerlösliche Nickelverbindungen, wie z. B. Carbonat oder Hydroxyd.

Diese Beobachtung erklärt die umwandelnde Wirkung der

Luft. Hier wird offenbar primär durch Oxydation Schwefel und Nickelhydroxyd gebildet, welches letztere dann sekundär mit überschüssigem Schwefelwasserstoff β - + γ -NiS liefert.

9. γ -NiS ist mit Bestimmtheit kristallisiert beobachtet worden; ebenso machen manche β -NiS-Präparate nach Farbe und sonstigen Eigenschaften den Eindruck kristallinischer Beschaffenheit. Möglicherweise kommen aber beide Formen auch amorph vor, was die beobachteten zum Teil recht erheblichen Löslichkeitsdifferenzen bei derselben Form erklären könnte.

α -NiS scheint amorph zu sein. Die naheliegende Annahme, daß hier ein Hydrat vorliegt, ist nach dem Verhalten dieser Form bei der Entwässerung und Trocknung nicht aufrecht zu erhalten. Das etwas verschiedene Verhalten von frischem, feuchtem und getrocknetem bzw. geglühtem α -NiS ist wohl durch Oberflächenverkleinerung (Alterung) zu erklären.

10. Angesichts der außerordentlich großen Löslichkeitsverschiedenheit der drei NiS-Formen ist die Annahme, daß lediglich kapillarmechanische Verschiedenheiten (Alterung, Kornvergrößerung) für die Eigenschaften der drei Modifikationen bestimmend seien, von der Hand zu weisen. Es kann sich wohl nur um Verschiedenheiten chemischer Natur handeln. Die nächstliegende Annahme ist die, daß die Umwandlung des α -NiS in β - und weiterhin in γ -NiS ein Polymerisationsvorgang ist. Dafür spricht auch die Langsamkeit der Bildung der schwerer löslichen Formen, insbesondere bei ihrer Ausscheidung in α -NiS-freiem Zustande aus homogenen Lösungen.

Da die direkte Umwandlung der löslicheren und daher instabilen Formen in die schwerer löslichen, stabileren mit Sicherheit nur unter der Einwirkung gewisser Lösungsmittel beobachtet wurde, wobei die Säuren vermutlich noch katalytisch beschleunigen, ist wohl die Annahme begründet, daß die Umwandlung im wesentlichen durch die Lösung hindurch, also auf dem Umwege über die Ionen, erfolgt. Das würde bedeuten, daß sich die Polymeren durch polymolekulare Ionenreaktionen bilden. Doch ist diese Frage noch nicht mit Sicherheit entschieden.

Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktion ist ebenfalls noch nichts Näheres bekannt.

11. Unerklärlich ist vorläufig noch, daß alle Versuche, β - und γ -NiS aus Lösungen zu fällen unter Bedingungen, wie sie bei der Einstellung der so ausgesprochenen Lösungsgleichgewichte schließlich herrschen, fehlgeschlagen sind, auch wenn die Übersättigung durch Keimwirkung verhindert wurde. Daß die Fällungsreaktion unter diesen Umständen möglich, ja not-

wendig ist, geht aus der Einstellung der genannten, auch bei beliebig langer Versuchsdauer sich unverändert erhaltenden Lösungsgleichgewichte (β -NiS in kalter, H_2S -gesättigter, γ -NiS in siedender 2 n-HCl) zweifellos hervor. Vielleicht spielt hier die Grenzfläche fest—flüssig eine noch unbekannte Rolle.

12. Der Widerspruch im Verhalten des Nickelsulfids gegen Säuren ist nur scheinbar. Er hat sich dahin aufgeklärt, daß

- a) frischgefälltes Nickelsulfid in verdünnten Mineralsäuren keineswegs unlöslich, sondern teilweise, oft größtenteils, leichtlöslich ist;
- b) schwerlösliches Nickelsulfid auch aus sauren, ja sogar ziemlich stark mineral-sauren Lösungen, allerdings zum Teil sehr bedeutend verspätet, mit Schwefelwasserstoff ausfällt;
- c) Fällungen der letztgenannten Art identisch sind mit den Rückständen, die bei der Behandlung frischgefällten Nickelsulfids mit Säuren entsprechender Konzentration übrig bleiben.

(Demonstration von Präparaten des α -, β - und γ -NiS und Vorführung ihres spezifischen Verhaltens gegen Säuren.)

Weitere Versuche werden der Beseitigung einiger noch vorhandenen Unklarheiten, der Ergründung des Mechanismus der Umwandlungsreaktion und endlich dem Verhalten des Kobaltsulfids unter analogen Bedingungen gewidmet sein.

2. Herr A. Thiel (Marburg):

Über die Indikatoreigenschaften der Phtaleine und über die Verwendung der Säurestufenmethode zu klinischen Zwecken.

Die wesentlichste Eigenschaft eines Indikators ist neben der Schnelligkeit seines Farbumschlags die Lage seines Umschlagsniveaus bzw. Umschlagsintervalls. Darunter ist diejenige H^+ -Konzentration zu verstehen, bei der die Verfärbung erkennbar wird, bzw. der H^+ -Konzentrationsbereich, innerhalb dessen sich die (unter allen Umständen allmähliche) Verfärbung vollzieht. Nächstem ist von größter Wichtigkeit der absolute Umschlagscharakter eines Indikators d. h. die Breite seines Umschlagsintervalls. Ein jäher Umschlag vollzieht sich innerhalb eines engen, ein flacher innerhalb eines weiten H^+ -Konzentrationsbereiches. Die H^+ -Konzentration beliebiger wässriger Lösungen bewegt sich innerhalb der Grenzen von etwa 2 n (bestleitende starke Säuren) und etwa $0,5 \cdot 10^{-14}$ n (bestleitende Alkalilaugen mit einer OH^- -Konzentration von rund 2 n). Die Gesamtheit aller Lösungen beliebiger H^+ - und OH^- -Konzentration kann man nach $[H^+]$ -Stufen

ordnen, deren jede charakterisiert ist durch die Größenordnung (Zehnerpotenz) ihrer H-Konzentration. Man erhält so die Konzentrationen $1 (= 10^0)$ n; $0,1 (= 10^{-1})$ n; $0,01 (= 10^{-2})$ n usw. bis $0,000\ 000\ 000\ 000\ 01 (= 10^{-14})$ n H. Der negative Exponent der Zehnerpotenz gilt als Nummer jeder [H⁺]-Stufe. Die Stufe 7 hat demnach eine H-Konzentration von 10^{-7} n H, d. h. sie stellt eine genau neutrale Lösung ($[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ n) dar. Die höheren Stufen (mit den kleineren negativen Exponenten) gehören zum sauren, die niederen (mit den größeren negativen Exponenten) zum alkalischen Gebiet.

Nach der Lage des Umschlagsintervalls bzw. des in diesem aus den Bedürfnissen der Praxis heraus festgelegten engeren Bezirks, des „Umschlagsniveaus“, innerhalb des genannten Systems der [H⁺]-Stufen richtet sich nun die „Empfindlichkeit“ eines Indikators (sc.: gegen Säure, oder besser: gegen H⁺). Wir dürfen daher die Lage des Umschlags in quantitativem Sinne mit der Empfindlichkeit identifizieren. Die Messung der Indikatorenempfindlichkeit wird also ausgeführt durch Feststellung der Lage des Umschlagsintervalls bzw. durch Festlegung des willkürlich gewählten Umschlagsniveaus innerhalb des [H⁺]-Stufen-Systems.

Bestimmt man dabei gleichzeitig die Grenzen des Umschlagsintervalls, so hat man damit auch den Charakter des Indikatorumschlags zahlenmäßig festgelegt durch die Anzahl von [H⁺]-Potenzen, die das Umschlagsintervall umfaßt. Je nach ihrer kleineren und größeren Zahl ist also der Umschlag steiler oder flacher.

Die Empfindlichkeit und der Umschlagscharakter sind nun diejenigen Haupteigenschaften der Indikatoren, die für ihre praktische Verwendbarkeit in der Maßanalyse maßgebend sind. Selbstverständlich, weil im Begriff des Indikators bereits enthalten, ist die genügende Auffälligkeit des Umschlags sowie auch seine genügende Schnelligkeit.

Für das Verhalten der Indikatoren bei der praktischen Ausführung der Maßanalyse ist endlich von grundlegender Wichtigkeit die Gestalt der Titrationskurve in jedem einzelnen Falle ihrer Anwendung. Sie ist der graphische Ausdruck der Abhängigkeit der [H⁺]-Stufe von dem Stande der Titration ([H⁺]-Stufen als Ordinaten, ccm oder Äquivalente Titriermittel als Abszissen).

Durch die Titrationskurve, die Empfindlichkeit und den Umschlagscharakter des Indikators sind die bei irgendeinem Falle der praktischen Titration zu erwartenden Erscheinungen, insbesondere die Genauigkeit der Titration und die Schärfe oder

Unschärfe des Umschlags, eindeutig bestimmt. Wie ich vor einiger Zeit zeigen¹⁾ konnte, läßt sich auf dieser Grundlage eine rationelle Indikatorenauslese bewerkstelligen. An derselben Stelle wurde auch betont, daß das von der älteren Theorie der Indikatoren geforderte vollständige Zusammenfallen von Ionisation und Farbänderung der Indikatoren nach unseren neueren Anschauungen wohl zufällig erfüllt sein kann, keineswegs aber allgemein vorhanden sein muß. Es ist darum zweckmäßig, den Rückschluß aus der Empfindlichkeit der Indikatoren auf ihre Stärke als Säure oder Base zu unterlassen, solange noch keine sichere Trennung von elektrolytischen und chromotropischen Gleichgewichten durchgeführt ist, und sich vorläufig mit der empirischen Festlegung der Indikatorfarbe als Funktion der H^+ -Konzentration zu begnügen. Der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Indikatorfarbe und $[H^+]$ -Stufe findet seinen anschaulichen Ausdruck in dem Verlauf des Umschlages innerhalb des Umschlagsintervalls.

Bezeichnen wir mit I_I die Form des Indikators, welche die eine Farbe, mit I_{II} die, welche die andere Farbe trägt, wobei als eine der Farben auch „Weiß“ (Farblos) gerechnet werden kann, so würde der Bruchteil der Indikatorsubstanz, der sich im I_{II} -Zustande befindet, von der $[H^+]$ -Stufe gesetzmäßig abhängen. Wir können dies mathematisch durch die Gleichung ausdrücken:

$$\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} \text{ oder } \% I_{II} \left(= 100 \cdot \frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} \right) = f([H^+]),$$

d. h.: der „heterochrome“ Anteil der Gesamt-Indikatormenge ist eine $[H^+]$ -Funktion.

Wenn also z. B. festgestellt worden ist, daß in stärker alkalischen Phenolphthaleinlösungen die Beziehung besteht:

$$\frac{\text{Phen. rot}}{\text{Phen. weiß}} = \frac{0,01}{[OH^-]},$$

so läßt sich daraus der Bruch

$$\frac{\text{Phen. rot}}{\text{Phen. gesamt}} = \frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = f([H^+]) = \frac{0,01}{1 + \frac{0,01}{[OH^-]}} = \frac{10^{12} \cdot [H^+]}{1 + 10^{12} \cdot [H^+]}$$

ableiten. Wie man sieht, kann der umgewandelte Anteil des Indikators gelegentlich eine ziemlich komplizierte $[H^+]$ -Funktion sein.

1) Verhandlungen der Naturforscherversammlung zu Münster (1912), Teil II 1, S. 125. Ausführlich in den Sitzungsberichten der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg, 1912, S. 91.

In besonders anschaulicher Weise, nämlich graphisch, kann man die Abhängigkeit des Farbzustandes des Indikators von der $[H^{\cdot}]$ -Stufe darstellen, indem man die Werte des Bruches $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ als Ordinaten, die negativen Logarithmen der H^{\cdot} -Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem einträgt. In der Gestalt der so erhaltenen Kurve prägt sich der Charakter des Indikatorumschlages aus. Diese Kurve möge daher die „charakteristische Kurve“ oder kurz die „Charakteristik“ des Indikators genannt werden.

Für den Fall, daß entsprechend der älteren Indikatorentheorie Ionisation und Farbänderung bei einem Indikator (zufällig) genau zusammenfallen, ist immer die gleiche Form und Länge der Charakteristik zu erwarten, ganz gleichgültig, wie stark der betreffende Indikator als Säure oder als Base ist. Seine Stärke und damit seine Empfindlichkeit kann nur Einfluß auf die Lage des Umschlagsintervalls haben. Diese theoretische Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz ist leicht einzusehen. Nehmen wir an, daß die Ionen einer Indikatorsäure sich nur von der Form I_{II} ableiten, die ungespaltene Säure nur von der Form I_I , so verlangt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [I_{II}]}{[I_I]} = K.$$

Eine einfache Umformung der Gleichung liefert die weitere Beziehung:

$$\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = \frac{\frac{K}{[H^{\cdot}]}}{1 + \frac{K}{[H^{\cdot}]}}.$$

Die Werte dieses Quotienten, für verschiedene K - und $[H^{\cdot}]$ -Werte berechnet, finden sich in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Wir sehen, daß, wenn wir als Umschlagsintervall die jedesmal zu einer Umwandlung des Indikators von 1 bis 99% I_{II} gehörige $[H^{\cdot}]$ -Stufen-Differenz bezeichnen, in allen Fällen die Breite dieses Intervalls vier Stufenzwischenräume umfaßt (bei $K = 1$ läßt sich das Umschlagsintervall nur teilweise realisieren). Für Indikatorbasen gelten völlig analoge Überlegungen. Die Folgerung, daß für Gleichheit von $[H^{\cdot}]$ und K der Quotient $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = 0,5$ sein muß, ist übrigens schon zu Messungen der Affinitätskonstanten von Indikatoren benutzt¹⁾ worden.

1) E. Salm, Z. f. physik. Chem. 57, 471 (1906).

Tabelle 1.

Zusammenhang zwischen Charakteristik und
Affinitätskonstante von Indikatoren.
(Indikatorsäuren.)

-log [H ⁺]	Affinitätskonstante K =				
	1	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻¹²
	Werte des Quotienten $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$				
0	0,50	0,001	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻¹²
1	0,90	0,01	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	10 ⁻¹¹
2	0,99	0,09	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷	10 ⁻¹⁰
3	0,999	0,50	0,001	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹
4	ca. 1	0,90	0,01	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸
5	"	0,99	0,09	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷
6	"	0,999	0,50	0,001	10 ⁻⁶
7	"	ca. 1	0,90	0,01	10 ⁻⁵
8	"	"	0,99	0,09	10 ⁻⁴
9	"	"	0,999	0,50	0,001
10	"	"	ca. 1	0,90	0,01
11	"	"	"	0,99	0,09
12	"	"	"	0,999	0,50
13	"	"	"	ca. 1	0,90
14	"	"	"	"	0,99

Eine andere Frage ist freilich, ob sich der Verlauf der Charakteristik auch bei subjektiver Beobachtung der Farbveränderung in allen Fällen als gleichartig herausstellen muß. Das ist keineswegs notwendig, weil hier physiologische Verhältnisse sehr wesentlich mitsprechen.

Nun spricht aber die Erfahrung verschiedentlich gegen die Anwendbarkeit dieser Konsequenz aus dem Massenwirkungsgesetze. Die unter Ausschaltung der subjektiven Farbtonbeurteilung ausgeführten kolorimetrischen Affinitätsmessungen an Indikatoren haben zum Teil Werte ergeben, die von den auf andere Weise erhaltenen stark abweichen, und auch der Augenschein lehrt, daß die verlangte Gleichartigkeit der Charakteristik bei verschiedenen Indikatoren, insbesondere gleiche Länge, nicht vorhanden ist. Wenn man hierüber urteilen will, muß man sich freilich auf binäre Elektrolyte von Indikatorcharakter beschränken und darf unter ternären höchstens solche vergleichen, die sich konstitutiv sehr nahestehen. Dann ist allerdings das Material noch sehr dürftig.

In manchen Fällen spielt sicher der kompliziertere Elektrolytcharakter der untersuchten Indikatoren eine Rolle, und in

anderen sind wieder „Salzfehler“ und kolloidchemische Beeinflussungen in Rechnung zu stellen.

Soweit sich aber die Sachlage bisher übersehen läßt, kann man von einem exakten Zusammenfallen von elektrolytischem und chromotropischem Gleichgewicht kaum irgendwo sprechen. So ist es denn auch nicht überraschend, wenn Schlüsse, die unter Anwendung der älteren Indikatorentheorie auf die Abhängigkeit der Indikatoreigenschaften von der chemischen Natur selbst innerhalb gewisser Stoffklassen gezogen werden, durch die Erfahrung widerlegt werden.

E. Rupp¹⁾ hatte erwartet, in halogenierten Phenolphthaleinabkömmlingen Indikatorsubstanzen zu finden, die vor der Muttersubstanz gewisse Vorzüge besäßen, insbesondere den, daß ihr Umschlagspunkt näher am Neutralpunkte oder sogar schon im sauren Gebiete läge. Diese Annahme mußte vom Standpunkte der älteren Indikatorentheorie aus auch verständlich erscheinen. Doch hat sich die genannte Erwartung nicht erfüllt. Eine Erklärung für diesen Mißerfolg soll im folgenden auf Grund eigener Beobachtungen versucht werden. Vorweg sei schon bemerkt, daß es eben für die Frage der Wertung einer im übrigen geeigneten Substanz als Indikator nicht nur auf ihre Stärke als Elektrolyt ankommt, sondern sehr wesentlich auch darauf, ob ihre Stärke wirklich im engsten Zusammenhange mit dem Chromotropiegleichgewicht steht. Wenn das nicht der Fall ist — maßgebend ist dafür die Lokalisation der elektroaffinen und chromotropischen Wirkungen —, kann eine durch Substitution z. B. stärker sauer gewordene Substanz durch eben diesen Einfluß wesentliche Indikatoreigenschaften in gewissem Umfange eingebüßt haben. Gerade solche Fälle sind höchst lehrreiche Beispiele für die Notwendigkeit, elektrolytisches und chromotropisches Gleichgewicht auseinander zu halten.

Die Indikatoreigenschaften der Phthaleine.

Zu den wichtigsten Indikatoren zählt bekanntlich das Phenolphthalein. Sein Anwendungsbereich ergibt sich aus seiner Empfindlichkeit: Umschlagsniveau bei etwa 10^{-8} n H⁺; Umschlagscharakter: ziemlich steil.

Um ein anschauliches Bild von der Empfindlichkeit und dem Umschlagscharakter eines Indikators zu erhalten, versetzt man gleiche Mengen von Lösungen²⁾, die bestimmte [H⁺]-

1) Arch. d. Pharm. 249, 56 (1911).

2) Über die Bereitung geeigneter Lösungen siehe Näheres weiter unten bei der Erörterung über die praktische Anwendung der Säurestufenmethode.

Stufen in genügend enger Reihenfolge darstellen (es genügen die ganzen und halben $[H^+]$ -Potenzen), mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Indikators, und zwar in Gefäßen derselben Form und Größe. Die in der Durchsicht gegen einen weißen Hintergrund zu beobachtenden Färbungen geben dann gewissermaßen eine koloriskopische Darstellung von Empfindlichkeit und Charakteristik.

Eine Zusammenstellung der als zweckmäßig erprobten Mengenverhältnisse von Substanzen aus der Phtaleingruppe und einiger anderen wichtigen Indikatoren sowie der zu verwendenden Standardlösungen folgt am Ende dieses Abschnitts.

Das Phenolphthalein im besonderen zeigt nun folgendes Verhalten:

Etwa bei Stufe 8 tritt, wenn 1 mg des Indikators in 20 ccm Lösung enthalten ist, eine eben erkennbare Rosafärbung auf. Der Eintritt dieser ersten Verfärbung verschiebt sich, wie leicht einzusehen, ein wenig nach oben (nach der Seite der höheren $[H^+]$ -Stufen), wenn die Konzentration des Indikators größer, ein wenig nach unten (nach der Seite der niederen $[H^+]$ -Stufen), wenn sie kleiner gewählt wird. Der Umschlag vollzieht sich dann weiterhin noch bis etwa zur Stufe 10—11, soweit man dies nach der Schätzung des Farbtons mit bloßem Auge beurteilen kann. Die Farbintensität nähert sich, wie sich durch kolorimetrische Bestimmungen feststellen läßt, einer oberen Grenze, die bei etwa 10^{-11} n H^+ zu suchen ist. Unter der (vorläufigen) Annahme, daß im Farbmaximum alles Phenolphthalein sich in der farbigen, chinoiden Form befindet, kann man dann aus dem Ergebnis der kolorimetrischen Messungen abseits vom

Maximum den Wert des Quotienten $\frac{\text{Rot}}{\text{Weiß} + \text{Rot}}$ (oder allgemein $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$) berechnen.

Eine Zusammenstellung dieser Werte sowie der zugehörigen Säurestufen gibt die Tabelle 2. (S. 34.)

Der erste Teil der Tabelle enthält die aus der jüngsten Zeit herrührenden Ergebnisse der Messungen von L. Rosenstein¹⁾. Diese Werte sind unter Berücksichtigung des „Salzfehlers“ mit vortrefflichem Erfolge zur Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse in den betreffenden Lösungen (siehe weiter unten) benutzt worden und dürfen als zuverlässig gelten.

Im zweiten Teil der Tabelle sind die Resultate der

1) J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912).

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Farbstärke beim Phenolphthalein von der $[H^+]$ -Stufe.

Nr.	$[H^+] \times 10^{10}$ n	Stufe	Bruchteil rot $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$
1	10,9	8,96	0,10
2	8,82	9,06	0,16
3	8,06	9,09	0,18
4	6,70	9,17	0,22
5	4,65	9,33	0,31
6	4,41	9,36	0,32
7	3,42	9,47	0,41
8	2,95	9,53	0,43
9	2,26	9,65	0,51
10	1,13	9,95	0,70

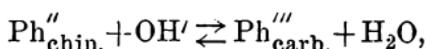
Nr.	$[OH^-]$ n	Stufe	Bruchteil rot $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = \alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot [OH^-] = k$	Mittelwert von k
11	0,0135	12,13	0,42	0,0097	} 0,010
12	0,0180	12,26	0,37	0,0106	
13	0,0225	12,35	0,31	0,0099	
14	0,0300	12,48	0,25	0,0101	
15	0,0427	12,63	0,20	0,0104	
16	0,0640	12,81	0,13	0,0097	
17	0,0810	12,91	0,089	0,0079	
18	0,101	13,00	0,071	0,0077	
19	0,142	13,15	0,047	0,0070	

Messungen von P. A. Kober und J. Th. Marshall¹⁾ vereinigt. Man sieht deutlich, wie bei stärkerem Fallen der Säurestufe (in stärker alkalischen Lösungen) die Farbstärke des Phenolphthaleins wieder sinkt, und zwar nahezu ebenso rasch, wie sie vom Beginn der sichtbaren Färbung an zunächst gestiegen war. Es handelt sich hier um die bekannte Erscheinung der Entfärbung durch größere Alkaliüberschüsse, eine Reaktion, die sich langsam abspielt und schon deswegen für das Verhalten des Phenolphthaleins beim praktischen Gebrauche als Indikator nicht in Frage kommt, ganz abgesehen davon, daß die Säurestufen, bei denen das Ablassen einen merklichen Umfang

1) J. Amer. Chem. Soc. 33, 59 (1911).

annimmt, vom eigentlichen Indikator-Umschlagsniveau des Phenolphtaleins weit entfernt liegen. Gleichwohl ist diese Reaktion, die in der Umwandlung der chinoiden Form des Phenolphtaleins in die (gleich der laktoiden) farblose Carbinolcarbonsäure-Form beruht, von großer Bedeutung für die Indikatoreigenschaften des Phenolphtaleins und anderer Mitglieder der Phtaleingruppe, wie weiter unter gezeigt werden wird.

Die genannten Autoren konnten nachweisen, daß die Zeitreaktion des Farbrückgangs des Phenolphtaleins zu einem ausgesprochenen Gleichgewichtszustand führt, und daß entsprechend dem Reaktionsschema



wobei $\text{Ph}_{\text{chin.}}''$ das rote, chinoiden, sekundäre Anion, $\text{Ph}_{\text{carb.}}'''$ das farblose, tertiäre Anion der Carbinolcarbonsäure darstellen soll, die Gleichgewichtsbeziehung erfüllt ist

$$\frac{[\text{Ph}_{\text{chin.}}''] \cdot [\text{OH}']}{[\text{Ph}_{\text{carb.}}''']} = k.$$

Bezeichnen wir den Quotienten $\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}} + I_{\text{II}}}$ (beim Phenolphtalein $= \frac{\text{Rot}}{\text{Rot} + \text{Weiß}} = \frac{\text{Chinoid}}{\text{Gesamt}}$) mit α , so wird der Bruch $\frac{[\text{Ph}_{\text{chin.}}'']}{[\text{Ph}_{\text{carb.}}''']} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$, und es muß also das Produkt $\frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot [\text{OH}']$ eine Konstante sein.

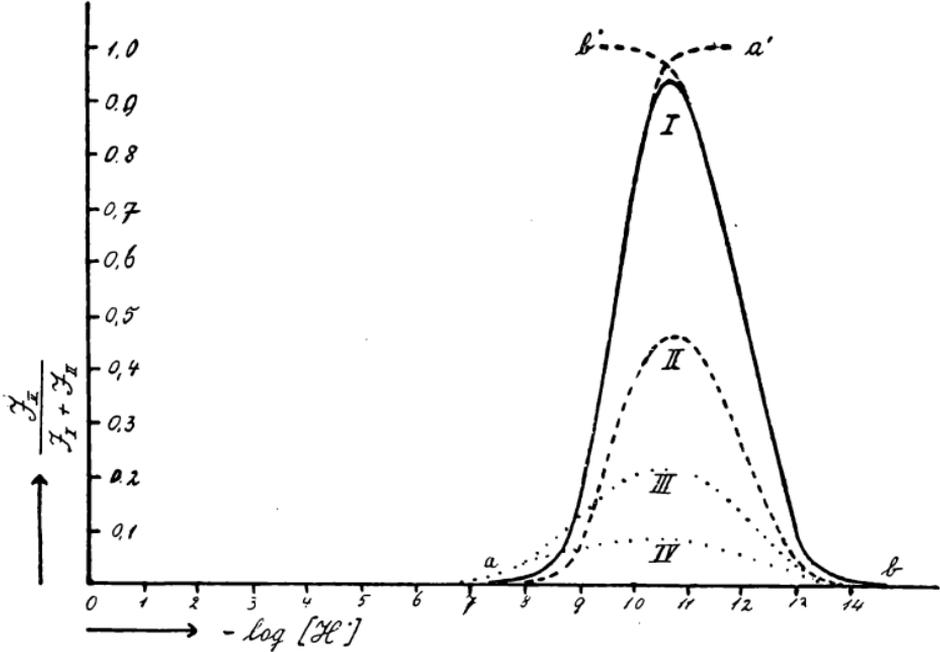
Die Spalte 5 des zweiten Teils von Tabelle 2 zeigt, daß dies im Konzentrationsintervall von 0,0135 bis 0,0640 n OH' (Nr. 11 bis 16) tatsächlich zutrifft. Der Mittelwert der Konstante k ist 0,010. Bei noch stärker alkalischer Reaktion sinkt der Wert von k allerdings langsam, wofür sich vorläufig keine bestimmte Erklärung geben läßt.

Unter der Annahme nun, daß k in höheren $[\text{H}']$ -Stufen denselben Wert beibehält, wie zwischen den Stufen 12,13 und 12,81, kann man den Quotienten $\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}} + I_{\text{II}}}$ auch für noch schwächer alkalische Lösungen berechnen und damit den Anschluß an das nach unten zu extrapolatorisch zu behandelnde eigentliche Umschlagsintervall des Phenolphtaleins gewinnen.

Stellt man die Ergebnisse solcher Rechnungen und Überlegungen graphisch dar, so erhält man die in der folgenden Figur 1 (S. 36) wiedergegebene Kurve I als Charakteristik des Phenolphtaleins.

Der linke Teil, die eigentliche Umschlagskurve (aa'), würde sich, wenn nicht Entfärbung durch Bildung der Carbinolform

einträte, oben schließlich asymptotisch dem Werte 1 für $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ nähern; das ist durch den gestrichelten Kurvenast (bei a') angedeutet. Andererseits würde die Entfärbungskurve (rechter Teil von I, bb') nach links hin einen ganz analogen Verlauf bei b' nehmen müssen, wenn man dann nicht ins Umschlagsintervall des Phenolphthaleins käme. Die Wirkung der beiden verschiedenen Gleichgewichte muß sich superponieren, und zwar im Sinne einer gewissen Farbschwächung über den jedem einzelnen Gleich-



Figur 1. Charakteristik des Phenolphthaleins und einiger Derivate.

gewichte entsprechenden Betrag hinaus. Den Wert 1 dürfte also der Quotient $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ nirgends praktisch ganz erreichen (theoretisch könnte er es sowieso nicht); der Gipfel der Charakteristik wird deshalb einen Ordinatenwert vom Betrage < 1 haben müssen. Auf Grund dieser Überlegungen ist die Gestalt der Kurve I, soweit Anfangs- und Endstücke sowie die Gipfelpartie in Frage kommen, schätzungsweise entworfen worden, während die Mittelstücke der Seitenteile den genannten tatsächlichen Messungsergebnissen entsprechen.

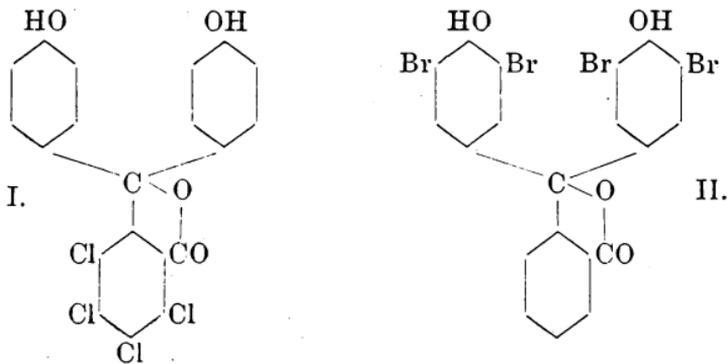
Nun muß es aber noch fraglich erscheinen, ob die Annahme, daß die beobachtete maximale Farbtintensität wirklich einer vollständigen Umwandlung des Phenolphthaleins in die Chinon-

form entspricht, überhaupt zutrifft. Eine gewisse, wenn auch wohl nur gering zu veranschlagende Senkung des Gipfels der Charakteristik ergab sich ja schon mit Rücksicht auf die Superposition der beiden chromotropischen Gleichgewichte als erforderlich. Trifftige Gründe, die weiter unten Erwähnung finden sollen, sprechen dafür, daß wenigstens bei solchen Phtaleinen, die, wie ja auch das Phenolphtalein, auf größere Alkaliüberschüsse mit partieller Entfärbung reagieren, auch im Umschlagsintervall zur Maximalfarbstärke keine 100%ige Umwandlung in die Chinonform gehört. Wenden wir diese Folgerung auf unsere Charakteristik an, so müßten wir die ganze Kurve in einem tieferen Niveau verlaufen lassen, indem wir alle Ordinatenwerte in bestimmtem Maßstabe verkleinern. Die Kurve II ist mit (willkürlich) überall auf $\frac{1}{2}$ verkleinerten Ordinaten gezeichnet. Welches nun die wahre Lage der Charakteristik ist, ob sie zwischen I und II oder sogar noch unterhalb der letzten Kurve liegt, darüber läßt sich zurzeit nichts aussagen, da es uns vorläufig an einer Methode fehlt, um den Farbwert zu ermitteln, der einer quantitativen Umwandlung in die chinoide Form entspricht.

Sehr interessant und wichtig ist im Hinblick auf diese Verhältnisse die Charakteristik von substituierten Phenolphtaleinen, wie sie sich koloriskopisch aus den Farberscheinungen in der Stufenleiter der H-Konzentrationen dem Auge darbietet. Eigentliche Messungen stehen noch aus, sollen jedoch sobald als möglich vorgenommen werden. Die als zweckmäßig ausprobierten Mengenverhältnisse sind einer weiter unten folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Wir betrachten zunächst halogeniertes Phenolphtalein. Die Derivate verhalten sich völlig verschieden, je nachdem, ob sie im Phtalkern oder in den beiden Phenolkernen substituiert sind. Es ist zweckmäßig, diese beiden Typen von Verbindungen auch durch die Nomenklatur zu unterscheiden. Es sollen daher die Stoffe der ersten Gruppe (Substitution im Phtalkern) als Phenolhalogenphtaleine, die der zweiten (Substitution in den Phenolkernen) als Halogenphenolphtaleine bezeichnet werden, um jede Verwechslung auszuschließen. Analog wäre dann mit beliebigen anderen Derivaten zu verfahren.

Dem Phenoltetrachlorphtalein würde also die Konstitution der Formel I, dem Tetrabromphenolphtalein diejenige der Formel II zukommen.



Untersucht wurden Tetrabromphenolphthalein, Tetrajodphenolphthalein und Phenoltetrachlorphthalein. Die ersteren beiden wurden nach den Angaben von A. Baeyer¹⁾ bzw. von A. Classen und W. Löb²⁾ dargestellt, das letztgenannte nach der Methode von W. F. Boos³⁾ erhalten.

Die von E. Rupp erwartete Wirkung der Halogensubstitution im Sinne einer Verstärkung des Säurecharakters und einer Hand in Hand damit gehenden Verschiebung der Empfindlichkeit ist beim Tetrabrom- und beim Tetrajodderivat in der Tat zu erkennen: das Umschlagsniveau rückt etwas nach oben, d. h. der Übergang farblos → farbig wird schon bei einer um etwa eine halbe Säurestufe höheren H⁺-Konzentration merklich. Eine so bedeutende Verlegung des Umschlagsniveaus, wie zur Verwendung eines derartigen Phthaleins anstelle der viel weniger empfindlichen Indikatoren Azolithmin, Methylrot oder gar Methylorange notwendig wäre, ist von einer solchen Substitution freilich überhaupt nicht zu erwarten. Es ist darum verständlich, daß die Ergebnisse der in dieser Erwartung angestellten Versuche von Rupp enttäuschen mußten. Insbesondere fand dieser Autor — und die Färbungsversuche mit den entsprechenden Säurestufen bestätigten das vollkommen —, daß die Halogenphenolphthaleine einen eigenartig unscharfen, verwaschenen Umschlag zeigen, und zwar das Tetrabromderivat in noch höherem Grade als die Tetrajodverbindung.

Vor allem aber fällt bei der Betrachtung der Färbungsverhältnisse sofort in die Augen die außerordentlich kleine Farbintensität, die beide Substanzen, namentlich die Bromverbindung, im Vergleich mit dem Phenolphthalein maximal ent-

1) Annalen **202**, 77 (1880).

2) Berichte **28**, 1603 (1895).

3) Dissertation Heidelberg, 1896; s. auch W. R. Orndorff und J. A. Black, Am. Chem. J. **41**, 349 (1909).

wickeln. So wird eine Lösung von geeigneter Stufe, die mit Phenolphthalein tiefrot gefärbt ist, vom Bromderivat in äquivalenter Konzentration kaum wahrnehmbar, vom Jodderivat nur eben merklich gefärbt. Hand in Hand damit geht eine starke Erhöhung der Empfindlichkeit gegen die entfärbende Wirkung größerer Alkaliüberschüsse. Entwirft man auf Grund des Augenscheins, einfach nach der Stufenfolge der Farbintensitäten, schätzungsweise die Charakteristik, so wird man für die Jodverbindung etwa die punktierte Kurve III, für die Bromverbindung die Kurve IV zeichnen können. Dabei ist, wie man sieht, angenommen, daß auch im Färbungsmaximum nur ein relativ kleiner Bruchteil des Indikators in der farbigen, chinoiden Form vorhanden ist. Zu dieser Annahme führt im Falle der genannten Halogenderivate die Überlegung, daß die Halogenierung an sich keinesfalls eine so außerordentliche Schwächung des Farbcharakters bewirken kann, wie man hier annehmen müßte, wenn im Färbungsmaximum alles Phtalein chinoid wäre.

Eine solche Farbschwächung ist auch um so unwahrscheinlicher, als die Substitution im Phtalkern keine Schwächung, sondern im Gegenteil eine sehr bedeutende Stärkung der Farbintensität bewirkt. So ist das Phenoltetrachlorphtalein viel intensiver farbig, als das Phenolphthalein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man zwei Proben der gleichen Säurestufe mit äquivalenten Konzentrationen an beiden Substanzen anfärbt. Es spielt hier für die Beurteilung der Farbintensität kaum eine Rolle, daß das Tetrachlorderivat an Stelle der erdbeer- bis himbeerroten Färbung der Phenolphthaleinlösung einen mehr kirschroten Farbton zeigt. Dabei ist die Empfindlichkeit praktisch die gleiche wie beim Phenolphthalein (Umschlagsniveau etwa bei Stufe 8); dagegen ist der Umschlagscharakter entschieden steiler: man hat den Eindruck, daß hier eine Charakteristik von der Form aa' realisiert ist. Die kolorimetrische Untersuchung soll darüber noch zahlenmäßige Auskunft geben.

Ferner fällt noch besonders auf die (dem Augenschein nach) vollständige Unempfindlichkeit gegen noch so große Alkaliüberschüsse; die Charakteristik muß demnach tatsächlich die allgemeine Form aa' haben.

Da somit offenbar ein innerer Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit gegen die entfärbende Wirkung höherer OH' -Konzentrationen und der mangelhaften Schärfe (Verwaschenheit) des Umschlages oder, graphisch ausgedrückt, der Flachheit der Charakteristik besteht, liegt es nahe, die größere oder geringere Steilheit der Charakteristik als Folge der geringeren oder größeren Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse zu

deuten. In der Tat könnte ja eine Überempfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse, die sich in einem mit geringer Neigung schräg aufwärts ins Gebiet höherer Säurestufen verlaufenden hb' -Aste der betreffenden Charakteristik verraten würde, durch Superposition die Farbintensität im Umschlagsniveau in dem erforderlichen Maße herabdrücken. Doch ist eine solche Annahme nicht sehr wahrscheinlich. Es müßte dann nämlich das Sinken der Farbintensität von höheren Anfangswerten auf den Gleichgewichtswert allmählich erfolgen; denn auch bei den genannten alkaliempfindlichen Halogenderivaten verläuft die Entfärbung mit OH' allmählich, wenn auch zum Teil erheblich rascher als beim Phenolphthalein. Sie könnte also für die von dem Verhalten im Umschlagsintervall abhängigen eigentlichen Indikatoreigenschaften kaum in Frage kommen. Tatsächlich stellt sich jener überaus blasse Farbton auch im Umschlagsintervall praktisch momentan ein. Die Farbschwäche, die auf einen nur kleinen Maximalwert des Quotienten $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ schließen läßt, kann also sicher nicht durch die Einstellung des Chinon-Carbinol-Gleichgewichtes bedingt sein, da dieses selbst in weit tieferen Stufen merklich langsam erreicht wird.

Die Erklärung für dieses eigenartige Phänomen ist also anderswo zu suchen. Da drängt sich denn geradezu die Annahme auf, daß eben auch im Umschlagsintervall trotz des stärker sauren Charakters der betreffenden Substanzen das Gleichgewicht laktoid \rightleftharpoons chinoid zu einem kleineren Werte für den Bruch $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ führt, als beim Phenolphthalein oder gar beim Phenoltetrachlorphthalein. Daraus würde sich ganz von selbst die geringere Neigung des Anfangsteils der Charakteristik im Sinne der Kurven III und IV herleiten. Wir haben dann also das wichtige Ergebnis vor uns, daß mit einer Verstärkung der Säurenatur (die das Umschlagsniveau nach links verschiebt) eine Verflachung des Umschlags verträglich ist, ein Ergebnis, das einen direkten Beweis dafür liefert, daß die allgemeine Identifizierung des elektrolytischen und des chromotropischen Gleichgewichts unzulässig wäre. Denn wir haben ja oben erörtert, daß die Stärke eines Indikators als Elektrolyt unter jener der älteren Indikatorentheorie eigenen Voraussetzung für den Umschlagscharakter gleichgültig ist, wenn die betreffenden Substanzen in ihrer Eigenschaft als Elektrolyte vergleichbar sind. Das letztere ist aber beim Phenolphthalein und seinem Tetrabrom- und Tetrajodderivat sicherlich

der Fall, da beide OH-Gruppen von der Verstärkung in praktisch gleicher Weise betroffen werden müssen.

Angesichts des soeben besprochenen Einflusses der Einführung negativierender Substituenten auf die Gestalt der Charakteristik der Phtaleine kann es nicht wundernehmen, wenn eine noch entschiedenere Verstärkung der Säurenatur eine noch bedeutendere Abflachung zur Folge hat. So ist es denn verständlich, dass das Dinitrophenolphtalein¹⁾ in der fraglichen Gegend nur noch einen schwach rötlichen Farbton neben seiner gelben Grundfarbe zeigt, während beim Tetranitrophenolphtalein überhaupt kein Phtaleinumschlag mehr erkennbar ist; hier erhebt sich also die Charakteristik an dieser Stelle nicht mehr merklich über die Abszissenachse. Der Nitrostoffumschlag hat natürlich mit diesen Dingen direkt nichts zu tun. Er liegt in einem ganz anderen [H⁺]-Niveau (viel höher).

Interessant ist, daß bei einem Indikator, der zwar ebenfalls ein Phtalein ist, aber dem Phenolphtalein doch schon ferner steht, als die genannten Substitutionsprodukte, nämlich beim α -Naphtholphtalein²⁾, durchaus der Umschlagscharakter des Phenoltetrachlorphtaleins vorliegt. Das Umschlagsniveau liegt etwa eine halbe Stufe höher (mehr nach dem Neutralpunkte zu), der Umschlag ist steil und verläuft nach dem Kurventypus aa'; Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschuß ist nicht zu erkennen. Es müssen hier also ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie beim Tetrachlorderivat des Phenolphtaleins und mithin erheblich andere als bei letzterem selbst. Damit steht auch in Einklang die überraschend hohe Farbintensität (alkalische Lösung blau) dieses Stoffes, die seiner in neuerer Zeit mehrfach erprobten Verwendung als Indikator recht günstig ist.

Hand in Hand mit der Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse geht bei den Phtaleinen weiterhin auch die Farbschwächung durch Alkohol (zunächst am Äthylalkohol geprüft). Es zeigt sich dem Augenschein nach ein enger Zusammenhang zwischen beiden Einflüssen. So sind das Tetrabrom- und das Tetrajodderivat gegen Alkohol (ebenso wie gegen Alkali) noch empfindlicher als das Phenolphtalein, während Phenoltetrachlorphtalein und α -Naphtholphtalein ebenso alkalibeständig

1) J. A. Hall, Proc. Chem. Soc. 1893, 14; Berichte 27, [Ref.], 593 (1894). G. Errera und E. Bertè, Gaz. Chim. Ital. 26, 264 (1896).

2) S. P. L. Sörensen und S. Palitzsch, Biochem. Ztschr. 24, 381 (1910).

wie alkoholfest sind. Die Unempfindlichkeit gegen Alkohol ist eine dem Phenolphthalein leider eben abgehende) sehr schätzenswerte Eigenschaft eines Indikators. Denn mit solchen Indikatoren lassen sich auch Titrationen in stark (event. sogar absolut) alkoholischen Lösungen ausführen, und zwar im wesentlichen mit gleichem Ergebnis, als ob das Lösungsmittel Wasser wäre. Die große Bedeutung dieser Verhältnisse für viele Fälle der maßanalytischen Praxis (z. B. die Seifentitration) liegt auf der Hand. Besondere Versuche erwiesen denn auch, daß α -Naphtholphthalein und Phenoltetrachlophthalein sich zur Titration auch schwacher Säuren mit Alkali in stark alkoholischer Lösung vortrefflich eignen.

Wenn sich der kaum noch zu bezweifelnde Zusammenhang zwischen Alkaliempfindlichkeit und Alkoholempfindlichkeit noch weiterhin bestätigt, könnte man aus dem Verhalten eines Phtaleins in stark alkalischer Lösung ohne weiteres auf seine Eignung als Indikator für Titrationen in alkoholischer Lösung schließen.

Ein weiteres Beispiel für den genannten Parallelismus ist denn auch der chinoide Phenolphthaleinester von Green und King¹⁾, der gleichfalls gegen Alkali wie gegen Alkohol unempfindlich ist und von den Darstellern auf Grund dieser Eigenschaft bereits als Indikator für Titrationen in Alkohol vorgeschlagen wird. Doch dürfte er für die Praxis neben den schon genannten, gleich geeigneten Phtaleinen, die auf einfachere Weise darstellbar und vor allem beständiger sind, kaum in Betracht kommen.

Auf theoretische Folgerungen aus dem beobachteten Parallelismus zwischen Alkali- und Alkoholwirkung kommen wir noch zurück.

In beiden Fällen handelt es sich um ausgesprochene Gleichgewichte, deren Lage von der Temperatur abhängig ist. Ihre Verschiebung vollzieht sich nicht überall in demselben Sinne. Trotzdem können natürlich die zu jenen Gleichgewichten führenden Grundreaktionen überall von derselben Art sein. Es kommt eben auf das Vorzeichen der Wärmetönung in jedem einzelnen Falle an.

Zur Demonstration des Einflusses von Alkali wie von Alkohol und seiner Abhängigkeit von der Temperatur eignen sich die in Tabelle 3 (S. 43) zusammengestellten Mischungen und Versuchsbedingungen.

Die durch Erhitzen bewirkten Farbänderungen werden durch Abkühlen überall wieder rückgängig gemacht.

1) Berichte 40, 3728 (1907).

Tabelle 3.

Indikator	Menge mg	Lösung ccm	Färbung wird beim Erhitzen zum Sieden
Phenolphthalein	2,5	5 NaOH 2 n + 10 H ₂ O	dunkler
		1 Tr. NaOH 2 n + 5 H ₂ O + 10 Alk.	heller
Tetrabrom- phenolphthalein	50	1 NaOH 2 n + 10 H ₂ O	dunkler
		10 Tr. NaOH 2 n + 10 H ₂ O + 2 Alk.	dunkler
Tetraiod- phenolphthalein	65	2,5 NaOH 2 n + 10 H ₂ O	dunkler
		10 Tr. NaOH 2 n + 10 H ₂ O + 5 Alk.	dunkler
Phenoltetra- chlorphtalein	0,5	15 NaOH 2 n	bleibt unverändert
		1 Tr. NaOH 2 n + 5 H ₂ O + 10 Alk.	
α -Naphthol- phtalein	0,5	15 NaOH 2 n	bleibt unverändert
		1 Tr. NaOH 2 n + 5 H ₂ O + 10 Alk.	

Als Vergleichsfärbung überall die zu zweit genannte Mischung, nur mit der gleichen Menge Wasser statt Alkohol.

Tabelle 4.

Indikator	Menge mg	Art der Indikator-Lösung	Stufen
Phenolphthalein	1	Salzlösung: 1 mg + 1 ccm 0,1 n NaOH	7,0—14,0
Tetrabrom- phenolphthalein	20	Salzlösung: 20 mg + 0,8 ccm n NaOH	6,5—14,0
Tetraiod- phenolphthalein	26	Salzlösung: 26 mg + 0,8 ccm n NaOH	6,5—14,0
Phenoltetra- chlorphtalein	1,3	Alkohol: 1,3 mg in 1 ccm	7,0—14,0
α -Naphthol- phtalein	0,3	Alkohol: 0,3 mg in 1 ccm	6,5—14,0
Methylorange	5 Tr.	} der üblichen Lösung (vgl. Glaser, Die Indikatoren)	0—6,0
Azolithmin	1 ccm		3,0—9,0
Methylrot	1	0,2% ige alkoholische Lösung.	0—6,5

Zweckmäßig läßt man die fertigen Mischungen vor dem Versuche etwa eine Stunde lang stehen, damit sich die Farbgleichgewichte zuverlässig einstellen.

Um die Empfindlichkeit und den Umschlagscharakter der in Tabelle 3 aufgezählten Substanzen sowie sonstiger, häufiger gebrauchter Indikatoren in anschaulicher Weise zu zeigen, fügt man zu je 20 ccm in gleichartigen Gefäßen (Reagensgläsern, Standzylindern) befindlicher Stufenlösung folgende Mengen der Farbstoffe (Tabelle 4, S. 43).

Theoretisches über die Gleichgewichtsverhältnisse bei Phtaleinen.

Während die ältere Indikatoretheorie die Ionisation als das die Farbänderung bedingende Moment ansah, ist bekanntlich nach der neueren Anschauung die Grundlage einer durchgreifenden Farbänderung stets eine chemische Verschiedenheit, also eine Konstitutionsänderung im weitesten Sinne, während die Ionisation keinen nachweisbaren Einfluß ausübt.

Ob also die Werte der Quotienten $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ und $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ ($= \frac{I_{II}}{I_I}$), wobei γ den elektrolytischen Spaltungsgrad, α den chromotropischen Umwandlungsgrad bedeuten soll, sich decken, hängt davon ab, ob die Ionen nur von der einen Form des Indikators geliefert werden.

Wir haben oben Erscheinungen kennen gelernt, die darauf schließen lassen, daß in der Phtaleingruppe Ionisation und Farbänderung zum Teil weitgehend unabhängig voneinander sind.

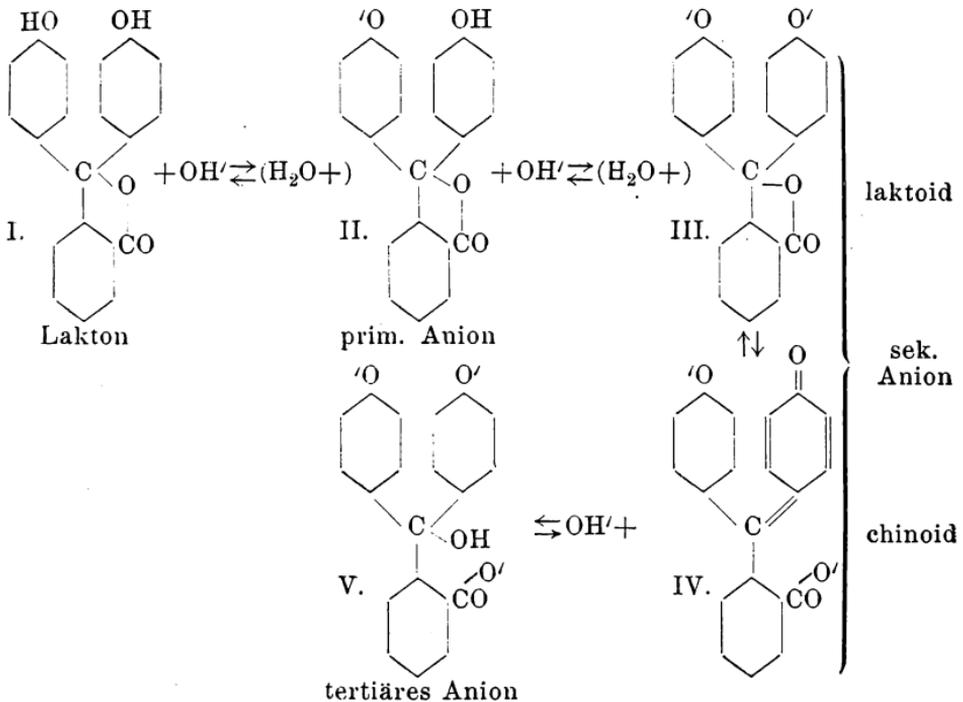
Auch hinsichtlich des Phenolphtaleins sind in neuerer Zeit Erfahrungen gemacht worden, die einen ähnlichen Schluß zulassen, zugleich auch in die bisher noch wenig geklärten Gleichgewichtsverhältnisse bei diesem Indikator Licht gebracht haben. Was man bis jetzt von dem Verhalten des Phenolphtaleins im Farbumschlagsintervall wußte, war folgendes:

Das farblose, freie Phenolphtalein hat Laktoncharakter; es ist eine zweibasische Säure gegenüber mäßigen Mengen von Base. Die roten Salze leiten sich jedoch von einer chinoiden, gleichfalls zweibasischen Säure, und zwar einer Carbonsäure, ab. Durch größere Basenüberschüsse entstehen weiterhin unter Aufnahme eines dritten Äquivalentes Base die wiederum farblosen (weil keine chinoide Bindung mehr enthaltenden) Salze einer dreibasischen Carbinolcarbonsäure. Letztere Salze sind inzwischen von P. A. Kober und J. Th. Marshall dargestellt,

der Mechanismus ihrer Bildung und die dabei auftretenden Gleichgewichte eingehend untersucht worden¹⁾. Danach kann kein Zweifel mehr darüber herrschen, daß das Phenolphthalein zunächst rasch sekundäres, chinoides und dann erst allmählich tertiäres, carbinolcarbonsaures Salz bildet.

Des weiteren geht aus der Untersuchung von L. Rosenstein²⁾ mit aller Wahrscheinlichkeit hervor, daß das primäre Anion des Phenolphthaleins sich im wesentlichen noch von der laktoiden Form ableitet, und daß erst beim sekundären Anion ein merklich nach der Seite der chinoiden Form verschobenes Chromotropiegleichgewicht herrscht. Wenigstens lassen sich unter dieser Annahme die Farbverhältnisse auf Grund der nach dem Massenwirkungsgesetze vorherzusehenden Ionisationsgleichgewichte in sehr befriedigender Weise deuten, und es finden damit frühere Vermutungen von R. Wegscheider³⁾ ihre Bestätigung. Auch die Ergebnisse einer Arbeit von L. R. Fresenius⁴⁾ stehen damit in Übereinstimmung.

Die bei der Salzbildung des Phenolphthaleins sich abspielenden Vorgänge lassen sich also nunmehr durch folgendes Schema darstellen:



1) J. Amer. Chem. Soc. **33**, 59, 1779 (1911); **34**, 1424 (1912).

2) J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912).

3) Z. f. Elektrochem.

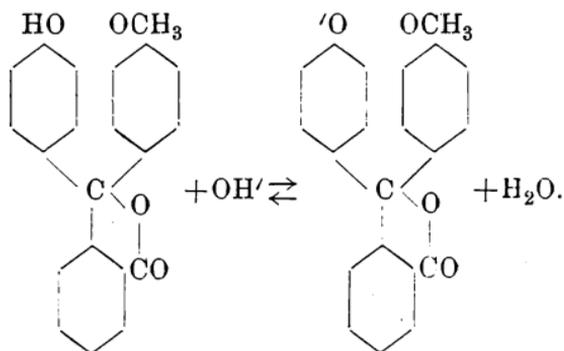
14, 510 (1908).

4) Z. f. physik. Chem. **80**, 481 (1912).

Das freie, laktoide Phenolphthalein (I.) bildet mit OH' zunächst das primäre Anion (II.), das, weil gleichfalls laktoid, farblos ist.

Da aber die Stärke der beiden Hydroxylgruppen nicht sehr verschieden sein wird, entsteht sogleich auch etwa sekundäres, ebenfalls noch laktoides und darum farbloses Anion (III.). Dieses wandelt sich jedoch entsprechend der Lage des Chromotropiegleichgewichtes mit dem sekundären Anion der chinoiden Farbsäure (IV.) zum Teil in dieses letztere um. Über die Lage des Farbgleichgewichtes ist nichts Näheres bekannt, wie bereits oben erwähnt wurde. Im Umschlagsintervall, auf das sich die bisher angeführten Stoffe beziehen, ist also der farblose Anteil des Phenolphthaleins in drei Formen (I. bis III.) vorhanden, der rote dagegen im wesentlichen nur in einer Form (IV.), da die chinoiden Isomeren von I. und II. offenbar nur in verschwindend geringen Gleichgewichtskonzentrationen auftreten. Mit sinkender [H']-Stufe verschwindet zunächst I., weiterhin auch II. immer weitgehender zugunsten von III. und IV., bis endlich in noch stärker alkalischen Lösungen infolge der zunehmenden Bildung des farblosen tertiären Anions (V.) wiederum der schon erörterte Farbrückgang erfolgt.

Es ist ja eigentlich merkwürdig, daß beim primären Anion eine so geringe Tendenz zur Umlagerung in das chinoiden Isomere besteht. Ein bestimmter Grund dafür läßt sich vorläufig nicht angeben. Gestützt wird diese im übrigen experimentell recht gut begründete Annahme noch weiter durch die ebenfalls an sich unerwartete Tatsache, daß sich der laktoide Monomethyläther des Phenolphthaleins in Laugen farblos auflöst, also offenbar ein ebenfalls laktoides Salz bildet¹⁾. Die Formulierung dieses Vorganges würde daher die folgende sein:



1) A. G. Green und P. E. King, Berichte 40, 3729 (1907). Die Ansicht dieser Autoren, daß hierbei eine Verbindung der Carbinolform entsteht, ist nach den neueren Erfahrungen nicht aufrecht zu erhalten.

Wenn wir nun der Frage nähertreten, in welcher Weise wir uns auf Grund des mitgeteilten Reaktionsschemas die uns bekannte Wirkung negativierender Substitution zu denken haben, so werden wir zunächst die Stelle berücksichtigen müssen, an der die Substitution erfolgt.

Nehmen wir an, daß Halogen in den Phtalkern eintritt, so werden wir davon in erster Linie eine Verstärkung der Säurenatur am Phtalkern sitzender Carboxyl- oder Hydroxylgruppen zu erwarten haben. Beides ist aber im freien, laktoiden Phtalein nicht vorhanden, und bis auf die Hydroxylgruppen der Seitenkerne kann sich der negativierende Einfluß nicht erstrecken. Eine solche Substanz wird mithin nicht wesentlich saurer sein können als das Phenolphtalein. Dagegen wird vermutlich die Tendenz zur Umlagerung von III. in IV. durch Halogensubstitution im Phtalkern erheblich gefördert. Denn negativierende Substitution bedeutet ja Stärkung der Affinität zur negativen Ladung. Da nun die Umlagerung III. \rightarrow IV. durch den Übergang der zweiten Ionen-Ladung des laktoiden sekundären Anions auf die Carboxylgruppe zustande kommt, ist es leicht verständlich, daß das chromotropische Gleichgewicht durch negativierende Substitution im Phtalkern im Sinne einer Begünstigung der chinoiden Form verschoben wird. Da Hand in Hand mit diesem Einfluß ein bedeutendes Emporschnellen der Maximalfärbung erfolgt, liegt die Vermutung nahe, daß im Phenolphtalein eben noch nicht alle Farbqualität ausgenutzt, und der im Gleichgewicht mit IV. verbleibende Anteil von III. nicht zu vernachlässigen ist. Der Mangel an Neigung zur Bildung des tertiären Anions beim Phenoltetrachlorphtalein könnte in der Weise erklärt werden, daß die negativierende Substitution im Phtalkern dem Zentralkohlenstoffatom die Tendenz zur Bindung an Hydroxyl nimmt (ebenfalls eine Art negativierender Wirkung), oder daß hier „sterische Hinderung“ vorliegt. Gegen die erste Möglichkeit spricht eigentlich die völlig entgegengesetzte Wirkung der negativierenden Substitution in den Phenolkernen (wenngleich hier noch die sogleich zu besprechende Stärkung der sauren Natur der Phenolgruppe im chinoiden Kern hinzukommt); im Falle des α -Naphtholphtaleins, wo keine negativierenden Einflüsse in Frage kommen, ist wohl nur die zweite Möglichkeit in Betracht zu ziehen, die somit die allgemeiner anwendbare ist.

Einführung von Halogen in die Phenolkerne stärkt die saure Natur der Phenolgruppen, so daß die Salzbildung schon früher bemerkbar werden kann, wie ja beim Tetrabrom- und Tetraiodderivat beobachtet. Gleichzeitig aber wird sich der Einfluß der negativierenden Substitution an dieser Stelle durch eine

Wirkung auf das Chromotropiegleichgewicht III. \rightleftharpoons IV. zu erkennen geben, die derjenigen der Substitution im Phtalkern entgegengesetzt ist. Daher der verwaschene Umschlag, daher auch die geringe Maximalfarbstärke; es bleibt eben auch unter günstigsten Verhältnissen relativ viel III. erhalten.

Für die Bildung des tertiären Anions wiederum muß die Stärkung der sauren Natur der Phenolgruppen günstig sein; denn sie erleichtert ja die Aufnahme der Ladung durch den Sauerstoff des chinoiden Ringes. Demgegenüber wird eine möglicherweise auftretende schwache Negativierung des Zentralkohlenstoffs nicht aufkommen können, so daß die OH-Gruppe hier leicht aufgenommen wird.

Wir sehen also, welche Bedeutung der Sitz der negatивierenden Einflüsse auf die Stärke der einzelnen Säurevalenzen, die Lage des Chromotropiegleichgewichtes und das Verhalten des Zentralkohlenstoffs haben kann.

Vom Zusammenhange der Empfindlichkeit gegen Alkali mit der gegen Alkohol sich ein Bild machen zu wollen, muß noch verfrüht erscheinen. Die Tatsache selbst kann als festgestellt gelten und wird sich, wenn erst geeignetes Material in weiterem Umfange vorhanden sein wird, vermutlich in dem Sinne aufklären lassen, daß der Alkohol unter ähnlichem Bindungswechsel von IV. addiert wird, wie das OH'. Das Ergebnis wäre dann also die Bildung eines Produktes von Carbinoltypus.

Was das Verhalten des α -Naphtolphtaleins angeht, so sind Versuche im Gange, auch hier die Wirkung verschiedenartiger Substitution an verschiedenen Stellen des Komplexes festzustellen und zu sehen, ob sich hier analoge Verhältnisse wiederfinden, wie beim Phenolphtalein und seinen Derivaten.

Endlich soll der Versuch gemacht werden, die theoretische Maximalfarbstärke der Phtaleine durch Messungen an geeigneten Verbindungen, bei denen man vielleicht bestimmte Anhaltspunkte für die Lage des Chromotropiegleichgewichtes gewinnen kann, wie z. B. Estern, zu bestimmen.

Die praktische Verwendung der Säurestufenmethode, insbesondere zu klinischen Zwecken.

Im vorstehenden ist mehrfach von dem Begriff der Säurestufen Gebrauch gemacht, auch die Stufenfolge der H⁺-Konzentrationen zur Bestimmung der Empfindlichkeit und des Umschlagscharakters von Indikatoren benutzt worden.

Es möge nun anschließend erörtert werden, wie man in höchst einfacher und bequemer Weise durch kolorimetrische Bestimmung oder auch nur durch koloriskopische Vergleichung

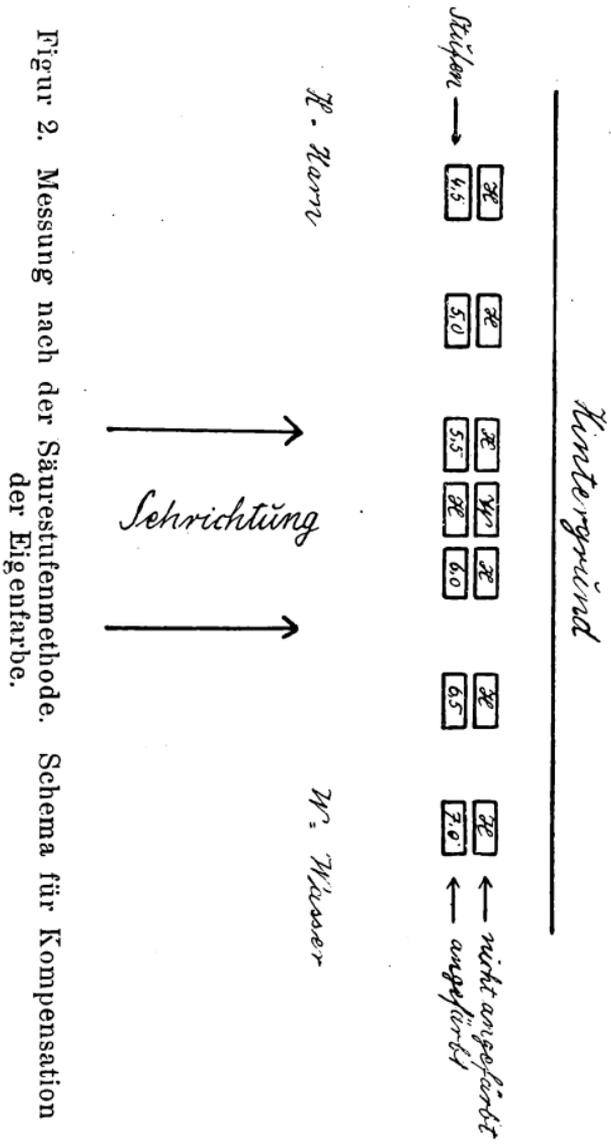
die aktuelle H-Konzentration einer beliebigen, farblosen oder mäßig gefärbten Flüssigkeit finden kann, und welche Bedeutung für derartige Messungen gerade die flach umschlagenden Indikatoren haben, welche Aufgabe andererseits wieder den Indikatoren mit steiler Charakteristik hierbei zufällt. In dieser Hinsicht steht diese praktische Anwendung in engem Zusammenhange mit den vorstehenden Ausführungen über die Indikatoreigenschaften.

Zur Messung der aktuellen H-Konzentration, die für die „Reaktion“ einer Lösung maßgebend ist, kann man entweder das Potential einer Wasserstoffelektrode in der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmen oder den Farbton eines geeigneten Indikators nach [H⁺]-Stufen auswerten. Die erstere Methode, die potentiometrische, ist absolut einwandfrei, erfordert aber eine kompliziertere Apparatur, als für die praktische Anwendung wünschenswert scheint; und bringt auch in manchen Fällen (z. B. bei CO₂-haltigen Lösungen) gewisse Komplikationen mit sich, die sorgfältig beachtet werden müssen, wenn zuverlässige Ergebnisse erzielt werden sollen. Die zweite Methode, die man als vergleichend kolorimetrische bezeichnen kann, ist wesentlich einfacher, für alle Zwecke der Praxis wohl stets genügend genau und empfindlich und setzt nur voraus, daß die Indikatoreigenschaften des gewählten Farbstoffes nicht durch die Bestandteile der zu untersuchenden Lösung in unkontrollierbarer Weise verändert werden. Es kommt also vor allen Dingen darauf an, Indikatoren zu benutzen, die weder einen merklichen „Salzfehler“ noch einen merklichen „Kolloidfehler“ zeigen, d. h. Indikatoren, deren Farbton durch die Gegenwart von Neutralsalzen und von Kolloiden (die gerade in biologischen Objekten doch in der Regel vorhanden sein werden) nicht nennenswert verändert wird.

Das Prinzip dieser Methode, um deren Ausarbeitung und Erprobung sich S. P. L. Sørensen¹⁾ die größten Verdienste erworben hat, ist das folgende. Man färbt eine bestimmte Anzahl von Säurestufen in genügend enger Folge, innerhalb deren nach dem Ergebnis orientierender Vorversuche die zu messende H-Konzentration liegen muß, mit einem geeigneten Indikator an, versetzt das gleiche Volum der zu prüfenden Lösung mit der gleichen Menge desselben Indikators, natürlich unter Verwendung überall gleicher Gefäße (gleicher Schichtdicken!), und sucht nun diejenige [H⁺]-Stufe auf, die mit der

1) Biochem. Ztschr. **21**, 131; 200 (1909); **24**, 387 (1910) [mit S. Palitzsch].

Versuchslösung identische Färbung aufweist. Das läßt sich vor einem hellen, am besten mattweißen Hintergrunde (Milchglas, weißes Papier) und bei geeigneter Beleuchtung (Tages- oder Bogenlicht, in manchen Fällen auch mit Hilfe anderer, künstlicher Lichtquellen) ohne weiteres ausführen, wenn die



Figur 2. Messung nach der Säurestufenmethode. Schema für Kompensation der Eigenfarbe.

zu prüfende Flüssigkeit farblos ist. Besitzt sie eine Eigenfarbe, wie z. B. Harn, so kompensiert man diese am einfachsten in der Weise, daß man hinter die Vergleichs-[H]-Stufen Proben der nicht angefärbten Versuchslösung von gleicher Schichtdicke schaltet, wie das angefärbte Muster der Versuchslösung, und letzteres zweckmäßig noch mit einem zweiten identischen Gefäße

voll reinen Wassers kombiniert, um die etwaige Wirkung einer leichten Färbung des Glases der benutzten Gefäße auszuschalten.

Man betrachtet dann also die Färbungen, indem man durch die angefärbten Stufenlösungen samt den dazu geschalteten Lichtfiltern aus reiner Versuchslösung hindurchsieht und die angefärbte Probe der Versuchslösung (+ Gefäß mit Wasser) durch Wechseln ihres Platzes an diejenige Stelle der Farbskala bringt, wo Identität der Färbung der zu prüfenden Lösung mit derjenigen einer Vergleichsstufe herrscht, oder die erstere zwischen zwei benachbarte Stufen gehört. Damit ist dann die Messung der $[H^-]$ -Stufe erledigt. Ein Schema dieser Anordnung gibt die Figur 2 (S. 50).

Es ist angenommen, daß die H^- -Konzentration des Harns gemessen werden soll. Diese liegt unter normalen wie unter pathologischen Verhältnissen nach den Untersuchungen von L. J. Henderson und W. W. Palmer¹⁾ nahezu konstant zwischen den Stufen 5 und 7. Die auftretenden geringen Schwankungen lassen keine bestimmte Beziehung zum gesundheitlichen Zustande des Organismus und zur Art der Erkrankung erkennen. Größere Abweichungen können jedoch durch therapeutische Maßnahmen (Darreichung größerer Dosen von Natriumbicarbonat) hervorgerufen werden.

In Figur 2 sind nun mit Rücksicht darauf zu Vergleichsfärbungen die Stufen 4,5 bis 7,0 benutzt gedacht. Als Indikator ist in diesem Bereich Azolithmin geeignet. Wenn die in der Figur angegebene Stellung der zu untersuchenden Harnprobe das definitive Ergebnis der Messung ausdrücken soll, so würde das bedeuten, daß ihre Farbe zwischen derjenigen der Stufen 5,5 und 6,0 liegend (ev. mit einer dieser beiden zusammenfallend) gefunden worden ist. Damit ist die H^- -Konzentration des Harns bestimmt.

Als Untersuchungsgefäße eignen sich sehr gut kleine Cuvetten mit rechteckigem Grundriß; solche aus gepreßtem Glas genügen vollkommen.

Im übrigen ist die Versuchsanordnung wohl ohne weiteres verständlich²⁾.

1) J. Biol. Chem. **13**, 393 (1913); **14**, 81 (1913).

2) Nachschrift bei der Korrektur: Nachträglich erhalte ich Kenntnis von einer Mitteilung aus dem Physiol. Inst. in Neapel: G. Quagliariello u. F. Medina, Über die Azidität des Harns in einigen Krankheiten (Dtsch. Med. Woch. **38**, 2215, Nr. 47, 21. 11. 12), in der über Messungen berichtet wird, die, soviel sich aus den kurzen Andeutungen entnehmen läßt, nach dem gleichen Verfahren ausgeführt wurden. Es scheint also, als

Tabelle 5.

Säure- stufe	Lösung (Molekularnormalitäten)	Reagentien, Menge im Liter Lösung
0,0	HCl 1,33 n	—
1,0	HCl 0,125 n	—
2,0	HCl 0,01 n	—
3,0	Essigsäure 2 n	{ 60,03 g g umkryst. Eisessig
	Natriumacetat 0,020 n	{ 2,72 g g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3,5	Essigsäure 2 n	{ 60,03 g g umkryst. Eisessig
	Natriumacetat 0,07 n	{ 9,54 g g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4,0	Essigsäure 2 n	{ 60,03 g g umkryst. Eisessig
	Natriumacetat 0,22 n	{ 30,0 g g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4,5		9,08
5,0	} $\frac{1}{15}$ m-n-Phosphat- lösung (primär + sekundär)	8,978
5,5		8,715
6,0		7,943
6,5		6,218
7,0		3,359
7,5		1,271
8,0		0,236
8,5		14,25
9,0		10,543
9,5		9,923
10,0	} Borat-Lösungen	7,442
10,5		6,698
11,0		6,202
11,5		5,768
12,0	NaOH 0,01 n	—
13,0	NaOH 0,125 n	—
14,0	NaOH 1,33 n	—

0,1306
 0,475
 1,485
 3,74
 7,48
 10,21
 11,57
 +
 sek. Natriumphosphat²⁾
 Borsäure³⁾ + 85 ccm n-NaOH
 [+ 15 ccm n-HCl
 + 100 ccm n-NaOH

Was nun die Technik der Meßmethode anbetrifft, so wird man zur ersten Orientierung über die Lage der Stufe einer zu prüfenden Lösung am besten mit einem Indikator anfärben, der einen flachen Umschlag, also ein recht weites Umschlagsintervall, besitzt, um möglichst sofort einen Anhalt für die ungefähre Lage des $[\text{H}^+]$ -Gebietes zu erhalten, innerhalb dessen dann unter Verengung der Stufenfolge genau gemessen werden muß. Im deutlich sauren Gebiet würde dazu Methylorange geeignet sein, mehr nach dem Neutralpunkte zu Azolithmin, im alkalischen Gebiete vielleicht Tetrabromphenolphthalein. Hat man so die Stufe ungefähr ermittelt, so wird man dann die eigent-

sei die geschilderte, ja sehr nahe liegende Methode der Kompensation von Eigenfarben mehrfach unabhängig gefunden worden.

1) Kaliumphosphat prim., KH_2PO_4 , Kahlbaum (zu Enzymstudien nach Sörensen).

2) Natriumphosphat sek., $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kahlbaum (desgl.).

3) Borsäure, Kahlbaum (desgl.).

liche Messung zweckmäßig mit einem steil umschlagenden Indikator vornehmen, um eine starke „Gradation“ zu erhalten.

Hinsichtlich der Indikatorenauswahl kann zur ersten Orientierung die Übersichtstabelle der Indikatorenumschläge¹⁾ dienen. Ausführliches Material über die spezielle Eignung der Indikatoren findet man in den oben zitierten grundlegenden Untersuchungen von Sörensen.

Es möge nun noch eine Zusammenstellung von Vorschriften (größtenteils nach Sörensen) zur Bereitung der Lösungen, die als Normalstufen dienen können, gegeben werden (Tabelle 5, vorige Seite).

Die Ausführung der Säurestufenmethode zur Messung der aktuellen H-Konzentration ist so einfach und erfordert, wenn man die nötigen Vergleichslösungen und geeignete Indikatoren²⁾ vorrätig hält, so wenig Zeit, daß man von ihrer Anwendung zu klinischen Zwecken nur das Beste erhoffen kann.

Bekanntlich leiden die üblichen analytischen Verfahren an vielen Mängeln, erfordern insbesondere auch zum Teil recht lange Zeit, wenn die Ergebnisse einwandfrei werden sollen, und liefern schließlich doch nicht das, was vielfach hauptsächlich interessiert: die eigentliche acidimetrische Reaktion, d. h. die aktuelle H-Konzentration. Diese ergibt sich aber aus der Säurestufenmethode unmittelbar.

3. Herr G. Simon, Münster i. W.:

Warum Frankreich die dreijährige Dienstzeit wieder einführen muß.

Als am 28. März 1913 dem Reichstag die jetzt bewilligte neue Heeresvorlage zuzuging, glaubte auch Frankreich seine Rüstung verstärken zu müssen. Zunächst kündigte die französische Regierung die Einbehaltung der im Herbst zur Entlassung kommenden Jahresklasse an. Dann legte sie der Kammer einen Gesetzentwurf über eine Heeresvermehrung und Einführung der dreijährigen aktiven Militärdienstzeit vor mit der Begründung, die deutsche Heeresvermehrung mache eine bedeutende Stärkung der Ostgrenze nötig. Die Zurückbehaltung der Jahresklasse ist gebilligt, auch das Gesetz über die dreijährige Dienstzeit mit großer Mehrheit von Senat und Kammer angenommen worden.

1) A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage (Enke, Stuttgart, 1911) [am Schlusse der Monographie].

2) Über die Herstellung der Indikatorenlösungen gibt das bekannte Buch von Glaser, Die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie (Wiesbaden, Kreidel 1901) Auskunft.

Die durch Gesetz vom 21. Mai 1905 eingeführte zweijährige Dienstzeit hat in Frankreich also nur acht Jahre bestanden. Das Gesetz wurde seinerzeit von ganz Frankreich wegen Herabsetzung der Dienstzeit und wegen der gleichen Dienstdauer bei allen Waffen als ein großer Kulturfortschritt begrüßt. Die Einführung der gleichen Dienstdauer für jeden Franzosen, die Aufhebung aller bisher geltenden diesbezüglichen Vergünstigungen, vor allem der Wegfall der einjährigen Dienstzeit der Gebildeten, gefiel dem republikanisch-demokratischen Frankreich und wurde auch außerhalb der blauweißbroten Grenzpfähle als ein erstrebenswerter Fortschritt sympathisch begrüßt. Es mußten aber auch die Befreiungen aus wirtschaftlichen Gründen wegfallen. Im Fall der Bedürftigkeit wurde den Eltern oder Angehörigen, die der betreffende Wehrpflichtige zu unterstützen hatte, als Entgelt täglich 75 Centimes gezahlt. Auch die Hilfsdiensttauglichen, die bisher in Friedenszeiten vom aktiven Dienst befreit waren, mußten jetzt ebenfalls ausgehoben werden. All diese den einzelnen hart treffenden Maßnahmen erwiesen sich als notwendig zur Aufbringung des erforderlichen Ersatzes. Denn der Rekrutenbedarf mußte jetzt aus zwei Jahrgängen gedeckt werden. Indes das republikanische Prinzip triumphierte über all diese Folgerungen. An Rekrutenüberfluß hatte man schon vorher nicht gelitten, wie die Aufhebung des Mindestmaßes im Jahre 1901 gezeigt hat.

Um aber die Gründe für die Wiedereinführung der dreijährigen Dienstzeit schon nach so kurzer Zeit besser kennen zu lernen, muß ich näher auf das Gesetz von 1905 eingehen. Nach diesem Gesetz wurden die Wehrpflichtigen (*Inscrits*) in sieben Klassen eingeteilt:

1. Taugliche, 2. Hilfsdiensttaugliche, 3. Freiwillige, 4. Unwürdige, 5. wegen körperlicher Schwächlichkeit Zurückgestellte, 6. Hilfsdiensttaugliche, aber auf ihren Wunsch Zurückgestellte, um volltauglich zu werden, 7. aus wirtschaftlichen Gründen oder zwecks Beendigung ihrer Ausbildung Zurückgestellte.

Wir haben also zu unterscheiden:

Volltaugliche	Klasse 1, 3, 7,
Hilfsdiensttaugliche	Klasse 2 und 6,
Zurückgestellte	Klasse 5,
Unwürdige	Klasse 4.

Hinzu kommt noch eine wichtige Klasse, die Untauglichen. Über sie wird nach dem Gesetz besonders berichtet.

Die Zurückstellung wegen Körperschwäche kann nur auf ein Jahr erfolgen, dann wird endgültig über den Betreffenden entschieden. Wie muß es doch in Frankreich an Menschen

mangeln. Diese uns schon hier aufkommende Vermutung erfährt ihre volle Bestätigung, wenn wir uns einmal die amtliche Rekrutierungsstatistik, wie sie alljährlich in den *Comptes rendus sur le recrutement de l'armée* veröffentlicht werden, betrachten.

Die Zahlen sind aus dem Jahre 1910, neuere waren mir leider nicht zugänglich.

Vorhanden waren 1910 nur 316200 Wehrpflichtige. Wegen Schwächlichkeit wurden 31 910 zurückgestellt, bleiben 284 290 Mann, über die endgültig entschieden worden ist. Von diesen wurden tauglich befunden 218 315 = 76,8 %. Zum freiwilligen Dienst hatten sich verpflichtet 24 911 = 8,8 %. Einen Aufschub hatten erhalten 3485 Taugliche = 1,2 % (Klasse 7).

Im ganzen wurden also 246 711 = 86,8 % als tauglich befunden.

Hilfsdiensttauglich waren 11 833 = 4,2 %.

Aufschub, um volltauglich zu werden, hatte nur ein einziger erbeten. Es ist dies wohl eine der vom militärischen Frankreich so häufig beklagten papiernen Beschlüsse.

Ausgeschlossen sind einige wenige, die praktisch nicht in Frage kommen.

Ausgemustert wegen Untauglichkeit sind 25 692 = 9 %. Alle übrigen 91 % sind eingestellt worden.

Ohne näher mit dem Ersatzwesen bekannt zu sein, wird jedermann herausfühlen, daß die wehrpflichtige französische Jugend in einem außerordentlich hohen Maße zur Erfüllung ihrer Dienstpflicht herangezogen wird. Vielleicht kann man schon nach diesen Ausführungen von einer Überspannung der Wehrkraft sprechen, besonders wenn man die sich jährlich mehrenden Fahnenflüchtigen beachtet. Nach Zeitungsnotizen wurden am 31. Dezember 1911 nicht weniger als 76 723 junge Franzosen wegen Fahnenflucht gesucht.

Wie groß die Ausnützung der Wehrkraft ist, ergibt erst deutlich ein Vergleich mit der deutschen Rekrutierungsstatistik:

	Frankreich	Deutschland
Wehrpflichtige . . .	316 200	1 245 363
Davon zurückgestellt.	31 910	686 766
Endgültig Abgefertigte	284 290	658 597
Davon tauglich . . .	258 545 = 91,0 %	295 592 = 53 %
Künftig tauglich . . .	—	92 959 ¹⁾ = 14,8 %
Minder tauglich . . .	—	145 226 ²⁾ = 25,9 %
Untauglich	25 692 = 9,0 %	34 067 = 6,1 %
Unwürdig	53 = 0,02 %	890 = 0,2 %

1) Einschließlich 10 157 überzähligen Tauglichen.

2) Einschließlich 489 überzähligen Tauglichen.

Schon aus der ersten Reihe ersehen wir den Menschenmangel in Frankreich. Die 316 200 wehrpflichtigen Franzosen setzen sich zusammen aus den Eingeschriebenen des Jahrgangs 1910 und den Zurückgestellten des Vorjahres.

Die 1 245 363 wehrpflichtigen jungen Deutschen aus
50 890 Zurückgestellten älterer Jahrgänge,
286 288 Zurückgestellten des Jahres 1908,
367 569 Zurückgestellten des Jahres 1909,
540 624 des Jahrganges 1910.
1 245 363

Zurückgestellt wurden bei uns davon 686 766, über die Hälfte, in Frankreich nur 31 910, etwa $\frac{1}{10}$. Von den 658 597 endgültig Abgefertigten wurden 295 592 als tauglich bezeichnet. Zum Dienst ohne Waffe sind bei uns nur 2623 = 0,4% der Tauglichen eingestellt gegen die zehnfache Zahl, nämlich 4,2%, bei den Franzosen. Die Klassen künftig tauglich und minder tauglich, Ihnen vielleicht besser bekannt als Ersatzreserve und Landsturm I. Aufgebots, zusammen 40,1% existieren in Frankreich nicht, der junge Franzose ist entweder tauglich oder untauglich. Zwischenstufen gibt es nicht.

Bei uns machen die Tauglichen, künftig Tauglichen und minder Tauglichen zusammen 93,7% aus, in Frankreich beträgt die Tauglichkeitsziffer 91%. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir aus dieser ungefähren Zahlgleichheit 91% gegen 93,7% schließen, daß die künftig tauglichen und minder tauglichen Franzosen zum größten Teil als volltauglich, zum kleineren Teil als hilfsdiensttauglich bezeichnet und ausgehoben werden.

Untauglich sind bei uns 34 067 = 6,1% befunden; von den jungen Franzosen 25 692 = 9,0%, ein Drittel mehr, dabei beginnt die Dienstpflicht in Frankreich erst mit dem 21. Lebensjahr. Die jungen Franzosen sind also durchschnittlich ein Jahr älter und demnach körperlich mehr entwickelt.

Ausgeschlossen wegen Unwürdigkeit wurden bei uns zehnmal mehr als in Frankreich. Von den 295 592 Tauglichen konnten nur 285 455 eingestellt werden, über 10 000 Taugliche mußten als überzählig der Ersatzreserve oder dem Landsturm I. Aufgebots überwiesen werden.

Wir kommen aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse des Heeresergänzungsgeschäfts in Frankreich und Deutschland in obiger Tabelle zu dem Rückschluß, daß die Ansprüche an die körperliche Tüchtigkeit zum aktiven Dienst in Frankreich weniger streng als bei uns sein müssen. Denn so viel besser kann der Körperzustand der jungen Franzosen nicht sein, um einen solch gewaltigen Unterschied erklären zu können.

In einer Hinsicht steht allerdings Frankreich günstiger als Deutschland da. Es erreichen von den männlichen Neugeborenen in Frankreich 66 % das 20. Lebensjahr, in Deutschland höchstens 58 %. So macht sich eine gut organisierte und energisch durchgeführte Säuglingsfürsorge bezahlt!

Sonst aber müssen in der französischen Armee viel körperlich minderwertige Soldaten sein.

Bei einer so hohen Aushebungsquote wie in Frankreich fragt man sich unwillkürlich, wie ist der Gesundheitszustand einer solchen Armee. Er drückt sich aus in der Statistik des Gesamtkrankenzuganges, vor allem in der Tuberkuloseziffer und Sterbeziffer.

Die folgende Tabelle bringt den Gesamtkrankenzugang in Deutschland und Frankreich während der Jahre 1902/03 bis 1909/10.

Es erkrankten von der Kopfstärke

im Rapportjahre	in Deutschland	in Frankreich
1902/03	619 ‰	1058 ‰
1903/04	605 ‰	1145 ‰
1904/05	630 ‰	1181 ‰
1905/06	592 ‰	1230 ‰
1906/07	601 ‰	1298 ‰
1907/08	588 ‰	1419 ‰
1908/09	598 ‰	1462 ‰
1909/10	563 ‰	1422 ‰

Es springt sofort der fast doppelt so hohe Krankenzugang der französischen Armee in die Augen. Während er bei uns in den acht Jahren von 619 ‰ auf 563 ‰ gefallen ist, hat er in Frankreich von 1058 ‰ auf 1422 ‰ zugenommen. Während bei uns durchschnittlich nur jeder zweite Mann während seiner Dienstzeit einmal erkrankt, erkrankt in Frankreich jeder Mann während seiner Dienstzeit mindestens einmal.

Bei uns ist erfreulicherweise die Krankenzugangsziffer immer kleiner geworden, in Frankreich ist sie ganz bedeutend, um 364 ‰, in den acht Jahren gestiegen.

Wenn wir die einzelnen Jahre in der Tabelle verfolgen, fällt der plötzliche Anstieg 1907/08 in Frankreich auf; es ist die zweijährige Dienstzeit in diesen Jahren durchgeführt, der sicherste Beweis wohl, daß die Zusammensetzung der französischen Armee schlechter geworden ist. Es muß eine Menge nicht volltauglicher Leute eingestellt sein.

Ein noch sicherer Maßstab, ob sich die zweijährige Dienst-

zeit in Frankreich bewährt, ist die Tuberkuloseziffer der Armee. Sie läßt erfahrungsgemäß einen guten Rückschluß auf die allgemeine Körperbeschaffenheit der Soldaten zu.

Im Jahre 1908/09 hat die französische Armee 7,2 ‰ an Tuberkulose verloren, nämlich 6,9 ‰ durch Entlassung, 0,3 ‰ durch Tod. Die entsprechenden Abgangsziffern der deutschen Armee sind 1,2 ‰ Entlassungen und 0,1 ‰ Todesfälle.

Die Erkrankungs-ziffer an Tuberkulose ist also in der französischen Armee fünfmal größer, die Todesziffer dreimal größer.

Ausgeschieden sind wegen Tuberkuloseverdacht, chronischer Bronchitis und Brustfellentzündung in Frankreich 17,9 ‰ gegen 5,8 ‰ bei uns; auch bei dieser Krankheitsgruppe ein dreifach größerer Abgang als in unserer Armee.

Nun zu den Toten.

Gestorben sind im gleichen Berichtsjahre

	in Deutschland	in Frankreich
durch Krankheit	622 Mann = 1,8 ‰	1657 Mann = 3,2 ‰
durch Unglücksfall	133 Mann = 0,24 ‰	187 Mann = 0,36 ‰
durch Selbstmord	221 Mann = 0,4 ‰	99 Mann = 0,19 ‰
Summe	976 Mann = 1,8 ‰	1952 Mann = 3,75 ‰

1952 Tote gegen 976 im preußischen Heere! Fürwahr bitterernste Zahlen. Ich glaube, schon die Gegenüberstellung der letzten beiden Zahlen genügt für den Rückschluß, daß unter den französischen Soldaten sehr viel körperlich minderwertige Leute sein müssen. Französische Militärärzte haben diesen Übelstand auch offen zugegeben. Es sind sehr bald Stimmen laut geworden, daß sich eine so hohe Ausnutzung der Wehrkraft, wie sie die Einführung der zweijährigen Dienstzeit notwendig gemacht hat, nicht rechtfertigen läßt.

Das Fatalste bei dieser Art der Aushebung ist aber gewesen, daß die jährliche Rekrutenzahl nicht ausgereicht hat, die Sollstärke zu erhalten. Zuletzt hat die Differenz zwischen Soll- und Iststärke 60 000 Mann betragen! Wo sollten sich zum Ausgleich dieser enorm hohen Differenz die nötigen Rekruten finden. Mit einer Aushebungsziffer von 91 ‰ ist ein Jahrgang so erschöpft, daß er nicht einmal mehr selbst bei mildester Beurteilung den Ersatz für Abgang durch Dienstunbrauchbarkeit und Tod aufbringen kann. Die übrigbleibenden 9 ‰ Ausgemusterten müssen nach landläufigen militärärztlichen Erfahrungen Leute mit offenbaren schweren Krankheiten und Gebrechen sein.

Zudem machen sich die Folgen der sinkenden Geburtenziffer jedes Jahr unliebsamer bemerkbar. Zurzeit beträgt die Geburtenziffer nur noch 19 ‰. Im vergangenen Jahre war die Sterblichkeitsziffer um 34 865 höher als die Geburtenziffer.

Die Aufgabe des Kriegsministers, die erforderliche Anzahl Rekruten zu stellen, war also seit Einführung der zweijährigen Dienstzeit alljährlich schwieriger geworden. Vor allem hatte der Rekrutenmangel eine überaus ernste politische Bedeutung. Es war weltbekannt, daß in Frankreich nur die Regimenter der Grenzkorps vollzählig waren, im Inneren des Landes viele Kompagnien nur die halbe Stärke hatten.

Die einst mit so großem Stolz begrüßte zweijährige Dienstzeit hatte sich schon nach so kurzer Zeit in jeder Beziehung immer mehr als undurchführbar gezeigt. Nur war eine Änderung außerordentlich schwierig. Aus diesem Dilemma hat den französischen Kriegsminister mit einem Schlage die angekündigte deutsche Heeresvermehrung gebracht. Ein jetzt an die französische Nation gerichteter Appell unter Hinweis auf die gewachsene deutsche Angriffsgefahr blieb nicht unverhört, ein Antrag auf eine Verstärkung der Armee wurde geradezu als selbstverständlich erwartet.

So konnte der französische Kriegsminister mit gutem Gewissen die dreijährige Dienstzeit fordern, weil eine Vermehrung der Armee bei dem herrschenden Rekrutenmangel sonst einfach unmöglich war, ohne sein Kartenspiel ganz aufdecken zu brauchen. Wir wollen ihm aber doch etwas hineinsehen. Die Rechnung ist einfach.

Die französische Armee hatte bisher eine Etatsstärke von 572 415 Mann und soll auf 758 000 Mann gebracht werden. Die Mannschaften machen 88 ‰ des Heeres aus. Auf jeden Jahrgang entfielen bisher 44 ‰, gleich 249 862 Mann, jetzt entfallen auf den einzelnen Jahrgang nur noch 29 ‰. Das sind 220 820 Mann, der einzelne Jahrgang wird also um 29 000 Mann entlastet. Wie notwendig die französische Heeresverwaltung diese neue Rekrutierung hält, hat Ihnen der zähe Kampf um die 20jährigen und die angeordnete Einstellung gleich zweier Jahrgänge, der 20jährigen und 21jährigen im Herbste dieses Jahres gezeigt.

Die französische Heeresverwaltung bezweckt mit der dreijährigen Dienstzeit nicht nur eine Heeresvermehrung, sondern gleichzeitig auch eine Heeresverbesserung. So werden zwei Fliegen mit einer Klappe geschlagen, aber selbstverständlich aus naheliegenden Gründen immer nur die Heeresvermehrung als eine unabweisbare Antwort auf die deutsche Heeres-

vorlage hingestellt. Das ist das Doppelgesicht des französischen Gesetzentwurfes über die Wiedereinführung der dreijährigen Dienstzeit. Daß diese Vorlage Gegner, viele Gegner gefunden hat, kann nicht wundernehmen. Bedeutet sie ja zweifellos gegen das einst als Kulturfortschritt so laut gepriesene Gesetz vom 21. März 1905 einen offenbaren Rückschritt und eine gewaltige Mehrbelastung. Trägt doch Frankreich seine Rüstung seit langem schon viel schwerer als Deutschland.

Die Friedensstärke Deutschlands beträgt vom 1. Oktober 1913 ab $11,5\text{‰}$ der Bevölkerung, die Frankreichs jetzt schon 14‰ und vom 1. Oktober 1913 ab sogar $18,4\text{‰}$.

Mit 358 gegen 204 Stimmen ist der französische Gesetzentwurf am 19. Juli 1913 von der Kammer, mit 244 gegen 36 Stimmen in der Fassung der Kammer vom Senat angenommen worden. Am 7. August 1913 ist das Gesetz in Kraft getreten.

Es war von dem hochentwickelten Nationalbewußtsein der Franzosen zu erwarten, daß es die erhöhte Last auf sich nehmen wird, um seine Rolle in der Reihe der Großmächte mit dem erforderlichen Nachdruck weiterspielen zu können. Das Gesetz war, wie sich ein Abgeordneter ausdrückte, eine Notwendigkeit des Augenblicks und eine Forderung für die Zukunft.

Sitzung vom 10. November 1913.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

1. Herr W. Stempell (Münster):

Beiträge zur Physiologie der pulsierenden Vakuole.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die sich in vielen Lehrbüchern und allgemeinen Darstellungen findende Angabe, die pulsierende Vakuole der Protozoen sei eine Exkretions- und Respirationsorganelle, erschöpft die Funktion derselben insofern nicht, als die neueren Untersuchungen¹⁾ immer mehr erkennen lassen, daß die exkretorischen und respiratorischen sozusagen nur Teilfunktionen, vielleicht sogar Nebenfunktionen dieses Organells sind, und daß seine

1) Genauere Literaturangaben werden in der endgültigen Arbeit gegeben werden, die demnächst in den Zoologischen Jahrbüchern erscheinen wird.

Hauptaufgabe vielmehr darin besteht, das durch Osmose stets in den Protoplasmakörper einströmende Wasser wieder hinauszuschaffen. Die Vakuole ist demnach ein Regulator des osmotischen Druckes und findet sich in ausgeprägter Form nur bei den frei im Süßwasser lebenden Protozoen, deren Körper dem osmotischen Druck sonst schutzlos ausgesetzt wäre, während sie den meisten Seewasser-Protozoen und den Parasiten, die in einem mehr oder minder isotonischen Medium leben, fehlt. Meine schon vor längerer Zeit an *Paramaecium caudatum* angestellten Versuche, bei denen die Infusorien hauptsächlich in isosmotischen und in gleichprozentigen Lösungen von NaFl, NaCl, NaBr und NaJ gezüchtet und untersucht wurden, ergaben zunächst eine vollkommene Bestätigung dieser besonders von Degen (Botan. Zeitg. 163 Jahrg. 1905) vertretenen Theorie. So wurde die Zeit, welche normalerweise zwischen zwei Pulsationen liegt (ca. 8 Sek.), in einer 0,25⁰/₁₀igen NaBr-Lösung um etwa das Doppelte verlängert, und der gleiche Effekt trat in einer der NaBr-Lösung isosmotischen 0,14⁰/₁₀igen Lösung von NaCl ein. Festlegen der Tiere zwischen Glasplatten hat die gleiche Wirkung, da hierbei ein Teil der Oberfläche der Osmosewirkung entzogen wird, ferner die die Osmosewirkung durch Bildung osmotisch wirksamer Oxydationsprodukte unterstützende O-Aufnahme behindert und da endlich durch den mechanischen Druck zunächst ein Gegengewicht gegen den osmotischen Druck geschaffen wird. Es ist daher auch ohne weiteres zu verstehen, daß eine die Oxydationsprozesse offenbar beschleunigende Temperaturerhöhung das Vakuolenspiel beschleunigen muß. In destilliertem Wasser ist die Pulsfrequenzzahl gegenüber gewöhnlichem Wasser merklich verkleinert. Untersucht man die Infusorien in gleichprozentigen (0,3⁰/₁₀) Lösungen der genannten Salze, so ergibt sich wieder in Übereinstimmung mit der osmotischen Theorie, daß die Frequenzzahl der pulsierenden Vakuole meist direkt proportional dem osmotischen Druck der Außenflüssigkeit, also umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der in dieser Außenflüssigkeit gelösten Substanz ist. Allerdings stimmen diese Zahlen annähernd genau nur für das Verhältnis von Br zu J, während das Cl-Salz, das in 0,3⁰/₁₀-Lösung bereits schädigend wirkt, ein unklareres Resultat ergibt. Letzteres gilt noch mehr für alle Versuche mit dem Fl-Salz, dessen Lösungen schon in geringen Konzentrationen die Tiere töten und eine Züchtung unmöglich machen.

Derartige Giftwirkungen zeigen übrigens alle vier Salze bei einer bestimmten Konzentration, die für die einzelnen Salze

sehr verschieden ist. Man kann nach den zahlreichen von mir gemachten Beobachtungen die vier Halogene nach ihrer Giftigkeit in einer Reihe Br, J, Cl, Fl anordnen, in welcher Br die geringste, Fl die größte Giftigkeit besitzt. Wenn man diejenige Konzentration ermittelt, in welcher bereits deutliche Giftwirkungen hervortreten, so ergeben sich für die vier entsprechenden Salze nämlich die Zahlen 0,8, 0,5 (?), 0,2 und 0,1%. Die Zahlen 8 : 5 (?) : 2 : 1 würden nun aber ungefähr proportional sein den Atomgewichten der betreffenden Halogene, die sich wie 8 : 12 : 3 : 2 verhalten. Allerdings macht das J eine Ausnahme; doch ist dessen Zahl nicht ganz sicher, da zu ihrer genauen Feststellung die ursprünglich auf andere Ziele gerichteten Versuche nicht ganz ausreichen. Ein ähnliches Resultat erhält man auch, wenn man die molare Zusammensetzung der Lösungen zu Grunde legt: es würde sich nämlich dann für BrNa : JNa : ClNa : FlNa das Verhältnis von 7 : 3 (?) : 3 : 2 ergeben, während die betreffenden Molekulargewichte sich wie 10 : 15 : 5 : 4 verhalten. Es scheint daher, als ob die durch die Halogene bewirkte Hemmung der Lebensfunktionen ungefähr umgekehrt proportional ihrem Atomgewicht sei, und man könnte bei der mit dem steigenden Atomgewicht fallenden Affinität der Halogene zum Wasserstoff hier die plausible Annahme machen, daß die Giftigkeit der Halogene im wesentlichen durch Säurebildung bedingt sei. Wenn dies auch zu manchen anderen Erfahrungen stimmt, so wäre doch noch festzustellen, auf welcher spezifischen Wirkung im vorliegenden Fall die Giftwirkung beruht, da an anderen Objekten (Zellen von Metazoen) die Erfahrung gemacht wurde, daß die schädigende Wirkung der Anionenreihe Cl, Br, J auf verschiedene Zellenarten verschieden ist, indem einmal $Cl > Br > J$ (Muskelzellen), ein andermal $J > Br > Cl$ (Flimmer-epithel) ist — eine Umkehrung, die übrigens auch bei physiko-chemischen Wirkungen gelegentlich zu beobachten ist (cf. u. a. Höber, Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 52, 1909).

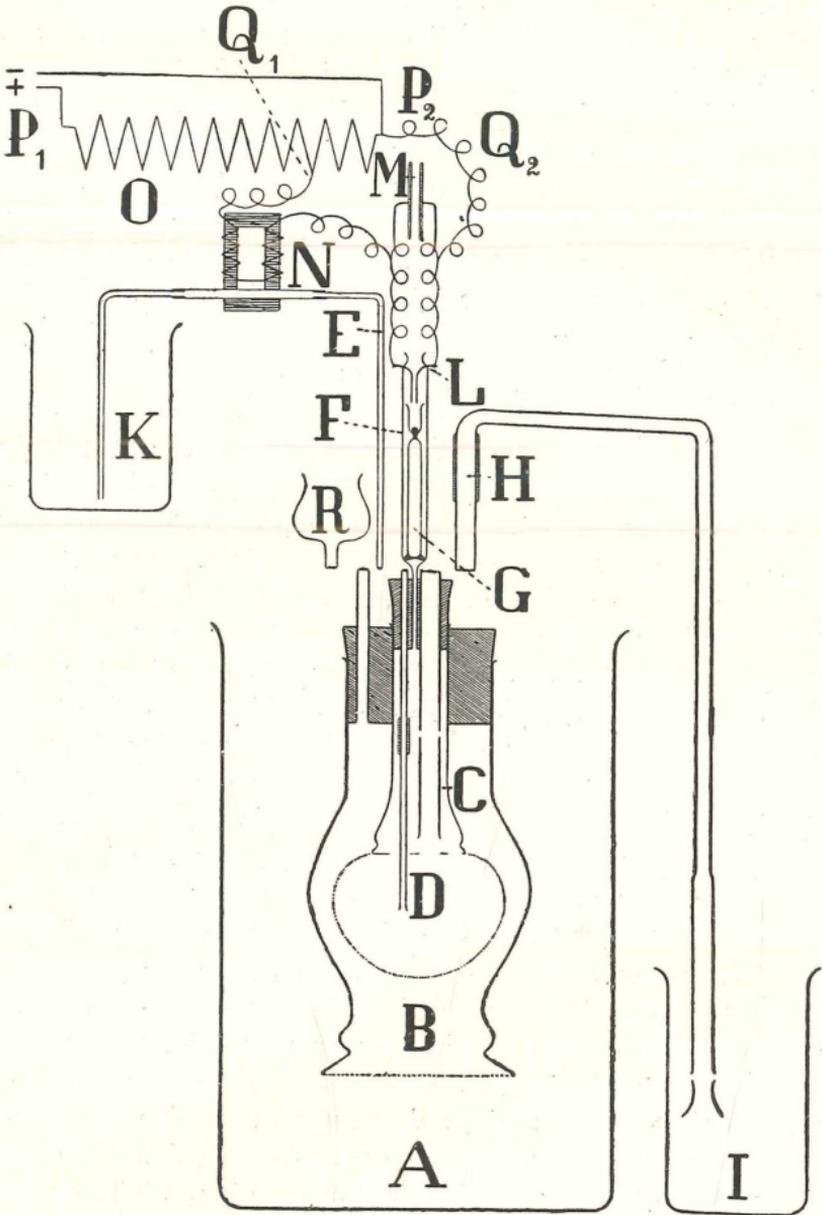
Im einzelnen Fall zeigen auch die reinen Osmosewirkungen mannigfache Schwankungen, welche durch verschieden starke Nahrungsaufnahme der Tiere, Rasseneigentümlichkeiten und andere Faktoren bedingt sind, aber die Gültigkeit der Osmosetheorie nicht erschüttern können. Man kann sich nach den bisherigen Beobachtungen ungefähr folgendes Bild von der Tätigkeit der pulsierenden Vakuole bei *Paramecium* machen: Zunächst werden die durch den Stoffwechsel entstehenden Endprodukte, besonders Kohlensäure in wässriger Lösung in den das Protoplasma oft weit durchziehenden Bildungskanälen angesammelt. Wenn die gefüllte Vakuole ihren Inhalt nach außen entleert hat,

werden infolge des plötzlich hier entstehenden Unterdrucks die durch eine Ventilvorrichtung bisher geschlossenen Öffnungen der Zuführungskanäle gangbar, und deren Inhalt ergießt sich in die Vakuole. Durch diese Füllung wird die Protoplasmalamelle, welche deren Wandung darstellt, derartig verdichtet, daß sie nunmehr als halbdurchlässige Membran wirkt, und ein weiteres Zuströmen von Wasser aus dem Protoplasma zu dem ja osmotisch hypertonen Vakuoleninhalt erfolgt. Durch den entstehenden Überdruck schließen sich die Öffnungen der Zuführungskanäle und öffnet sich schließlich — wenn der Innendruck größer als der Außendruck geworden ist — ein Ventil, das die Vakuole an einer präformierten Stelle nach außen abschließt, so daß der Inhalt sich dann auf einmal in das umgebende Wasser ergießen kann, und die Vakuole — ohne aktive Kontraktion des Protoplasmas — zusammenfällt.

Dieser immerhin komplizierte Mechanismus dürfte sich bei den Protozoen aber erst allmählich beim Übergang vom Seewasserleben zum Süßwasserleben ausgebildet haben. Ursprünglich mag nur ein System von Kanälen oder Bläschen im Protoplasma vorhanden gewesen sein, in dem sich die Exkretstoffe ansammelten und aus dem sie kontinuierlich nach außen entleert wurden, wie es sich noch bei einigen Meeresformen und Parasiten (*Opalinen* u. a.) erhalten hat. Typische pulsierende Vakuolen entstanden erst beim Übergang zum freien Süßwasserleben, weil der nun entstehende osmotische Druck ausgeglichen werden mußte. Es wurden hier Teile des Kanalsystems zu Reservoiren, in denen durch die natürliche Hypertonie der Exkretstoffe osmotische Erscheinungen auftreten mußten. Die Periodizität der Entleerung ist ja durch die entstehenden Druckverhältnisse teilweise erklärbar, und daß bei den hochspezialisierten Formen, wie manchen Infusorien, schließlich Ventile auftreten, ist hier mindestens nicht schwerer zu erklären, wie in den zahlreichen andern Fällen, wo wir derartige Einrichtungen im Tierreich finden. Nicht überall führte die Entwicklung übrigens zu derart komplizierten Bildungen, da viele Protozoen, wie z. B. manche Amöben, weit einfachere Verhältnisse aufweisen.

Um den Mechanismus des Vakuolenspiels, wie er sich nach dem Gesagten darstellen würde, anschaulich zu machen und gleichzeitig, um seine Möglichkeit experimentell zu beweisen, habe ich einen Apparat konstruiert, der die betreffenden Vorgänge nachahmt. Ein zylindrisches, in der Mitte etwas bauchig aufgetriebenes und an beiden Enden offenes Glasgefäß (cf. Fig. B, auf pag. 65) repräsentiert den Protoplasmakörper. Um

die osmotischen Erscheinungen der Zellhaut zu ersetzen, ist es am einen Ende dicht mit einer dünnen, tierischen Membran (Fischblase) verschlossen; am anderen Ende trägt es einen doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen. Das ganze Gefäß *B* wird in ein größeres Gefäß *A* mit Wasser hineingehängt und mit 5%iger Salpeterlösung gefüllt. Durch die engere Durchbohrung des Kautschuckstopfens wird bis zur Unterfläche desselben ein kurzes Trichterrohr (*R*) geführt, in der weiteren Durchbohrung steckt ein zylindrisches Glasgefäß (*C*), das den eigentlichen Vakuolenapparat trägt. Es ist einmal unten mit einer durch große Löcher siebartig durchbrochenen Glasplatte verschlossen, und außerdem ist hier eine etwa blasenförmige, dünne tierische Membran (Fischblase) (*D*) befestigt. Die Siebplatte hat den Zweck, zu verhindern, daß die Blase beim Zusammenfallen die untere Öffnung des noch zu beschreibenden Hebers *H* verstopft. Die Blasenwand muß möglichst dünn und absolut dicht sein. Das zylindrische Glasgefäß *C* trägt an seinem anderen, oberen Ende einen dreifach durchbohrten Gummistopfen, der ebenfalls unbedingt dicht schließen muß. Durch die eine seiner beiden engeren Durchbohrungen ist ein höchstens 2 mm dickes, U-förmig gebogenes Glasrohr (*E*) gezogen, das mit seinem längeren Schenkel noch durch eins der Sieblöcher bis in das halbe Innere (nicht tiefer!) der Blase *D* hinabreicht, mit seinem kurzen Schenkel in ein hochgestelltes, mit 25%iger (konzentrierter) Salpeterlösung angefülltes Gefäß (*K*) eintaucht. Bei *N* ist der horizontale Querschenkel des Glasrohrs auf ein größeres Stück unterbrochen, und die Enden sind durch ein Stück möglichst dünnwandigen Gummischlauches (sog. Fahrradventilschlauches) verbunden. Auch am langen Schenkel findet sich eine Unterbrechung: es ist hier durch ein kurzes Stück Gummischlauch ein Gelenk hergestellt, das gestattet, den längeren Schenkel des Hebers beim Aufsetzen des Gummistopfens bequem durch eins der Sieblöcher in die Blase *D* einzuführen. Durch die weiteste Öffnung des das Gefäß *C* verschließenden Stopfens ist ebenfalls ein U-förmig gebogenes Heberrohr aus Glas (*H*) geführt. Der im Innern des Gefäßes *C* bis nahe zur Siebplatte reichende Schenkel hat eine Dicke von 7 mm (äußeres Maß) und trägt in einer Entfernung von etwa 3,7 cm von seinem unteren Ende zwei 2 mm große Löcher; kurz vor seiner Umbiegung in den horizontalen Querschenkel befindet sich wieder ein durch ein Gummischlauchstück hergestelltes Gelenk, das zum Einstellen des Hebers auf verschiedene Überlaufhöhen dient. Da, wo das Heberrohr in den Querschenkel übergeht, verengert es sich auf 5 mm äußeren Durchmesser, biegt dann mit mög-



Schematische Darstellung des Apparates zur Demonstration der Funktion der pulsierenden Vakuole (1:3,5).

Zeichenerklärung im Text. Die Größenverhältnisse (äußere Maße) des Hauptapparates sind genau eingezeichnet; nur ist das Gefäß *A* etwa um die Hälfte höher und die Gefäße *I* und *K* sind beliebig größer anzunehmen. Die Teile *R*, *E* und *H* sind, um sie nebeneinander darstellen zu können, über ihrer Austrittsstelle aus dem Kautschuckstopfen abgebrochen gezeichnet. Die elektrischen Hilfsapparate zum Anschluß an eine Lichtleitung sind nur grob-schematisch eingezeichnet.

lichst scharfem rechten Winkel in den äußeren, längeren Schenkel um und erweitert sich etwa 8 cm vor seinem Ende wieder auf den ursprünglichen Durchmesser. Etwa 15 mm vor seinem trichterförmig erweiterten Ende hat es wieder zwei Löcher und ragt mit dem Ende in ein tiefgestelltes Gefäß *I* hinein. Die dritte Durchbohrung des das Gefäß *C* oben verschließenden Stopfens trägt das Steigrohr *F*. Dasselbe ragt mit seinem unteren verdünnten Ende nicht über die Unterfläche des Stopfens hervor, erweitert sich dicht über der oberen Fläche des Stopfens auf 9 mm und trägt an seinem oberen Ende einen kurzen Halsteil. Im Innern des erweiterten Abschnitts liegt lose ein 5 mm starkes, aus dünnem Glase hergestelltes und mit Luft gefülltes, allseitig verschlossenes Rohr (*G*), das an seinem oberen Ende einen kleinen, etwa 8 mm hohen Becher trägt. In diesem Becher befindet sich ein etwa 3 mm großer Quecksilbertropfen. Das Rohr muß selbst bei dieser Belastung so leicht sein, daß es auf Wasser schwimmt und dabei nicht tiefer als bis zum Fuß des Bechers eintaucht. Es trägt nahe seinem unteren Ende der besseren Führung halber ein Paar Glasfüßchen. Wichtig ist, daß der obere Teil des Schwimmers und des Bechers beim Hin- und Hergleiten der Wand des Rohres *F* nicht zu nahe kommt, da sich hier sonst dünne Flüssigkeitsschichten bilden können, die ein Zurückfallen des Schwimmers beim Sinken der Flüssigkeitssäule verhindern. Die Führung des Bechers besorgen am besten zwei von oben in ihn hineinragende Platindrähte (*L*). Dieselben sind im oberen Teil des Gefäßes *F* eingeschmolzen, biegen nach unten rechtwinklig um und sind so lang, daß sie bei Tiefstellung des Schwimmers noch gerade in den Becher hineinreichen, bei seiner höchsten aber sicher in den Quecksilbertropfen eintauchen. Der eine dieser Drähte ist durch einen Leitungsdraht direkt mit einer elektrischen Schwachstromquelle verbunden, die von dem anderen herkommende Leitung geht zunächst durch einen kleinen Elektromagneten (*N*), etwa den einer passend geschalteten elektrischen Klingel. Zwischen dem Anker dieses Elektromagneten und einem seiner Pole wird der oben erwähnte Schlauch hindurchgezogen, der einen Teil des Querschenkels am Heberrohr *E* bildet. Als Stromquelle kann man Primärelemente oder Akkumulatoren verwenden, wenn sie den zum sicheren Zusammendrücken des Schlauches nötigen Strom — etwa 5 Volt Klemmenspannung und 0,5 Ampere Stromstärke — liefern; sicherer und bequemer ist aber natürlich der Anschluß an die Lichtleitung einer Zentrale, wenn man die Spannung auf 5 Volt hinunterdrückt und die Funkenbildung möglichst einschränkt. Letzteres

läßt sich durch Parallelschaltung eines kleinen Kondensators (M), ersteres am einfachsten dadurch erreichen, daß man den Stromkreis in den Nebenschluß ($Q_1 Q_2$) eines passenden, in den Strom der Zentrale ($P_1 P_2$) eingeschalteten Widerstandes (O) legt.

Der Apparat arbeitet nun folgendermaßen: Wenn das Gefäß A mit Wasser, das Gefäß B mit einer etwa 5%igen Salpeterlösung, das Gefäß C und die Blase D sowie das obere Gefäß K und der Heber E mit einer etwa 25%igen Salpeterlösung gefüllt sind, so wird durch die Tätigkeit des Hebers E die Flüssigkeit im Steigrohr F steigen, der Schwimmer wird sich heben, es werden schließlich die Platindrähte in den Quecksilbertropfen eintauchen, durch den entstehenden Strom wird der Elektromagnet betätigt werden und den Gummischlauch an Heber E zusammendrücken, so daß die weitere Flüssigkeitszufuhr von K aus aufhört. Wenn der Heber H so eingestellt ist, daß im Moment des Kontaktes noch kein Überlaufen der Flüssigkeit durch ihn eintritt, so wird die Flüssigkeit also auch in ihm an einer bestimmten Stelle stehenbleiben. Nunmehr wird aber durch Osmose Wasser aus B in die Blase D und in das Gefäß C eintreten, während gleichzeitig durch Osmose Wasser aus A nach B hineingelangt. Der osmotische Druck wird nun nach einer bestimmten Zeit den Heber H zum Überlaufen bringen und es wird sich dann nicht nur C größtenteils und plötzlich entleeren, sondern auch die Blase D , indem der jetzt in B entstehende starke Überdruck sie zusammendrückt. Bei Beginn der Entleerung fällt der Schwimmer G natürlich herab, der enge Heber E wird durch Lösung des Kontaktes wieder gangbar, und es wird sich daher durch ihn die Blase D und das Gefäß C wieder langsam mit 25%iger Salpeterlösung füllen, womit das Spiel von neuem beginnt.

Auf Einzelheiten der Konstruktion des Apparates kann hier nicht näher eingegangen werden, sie sind übrigens auch aus der Zeichnung, welche die für das glatte Funktionieren des Apparates wichtigen Größenverhältnisse genau wiedergibt, im großen und ganzen zu ersehen.

Auch die Analogie mit der pulsierenden Vakuole der Protozoen, speziell der Ciliaten, bedarf nach dem Gesagten wohl keiner längeren Erörterung. Das Wasser in A stellt das Medium dar, in dem das Tier lebt, B entspricht dem Protoplastmakörper, C und D repräsentieren den Vakuolenapparat. Der Heber H entspricht dem äußeren Porus mit dem an diesem angebrachten, sich bei einem bestimmten Druck des Vakuoleninnern öffnenden Ventil, das obere Gefäß K mit dem Heber E entspricht den Zuführungskanälen und das elektrische Ventil

am Heber *E* dem Rückschlagsventil an der Mündung der Zuführungskanäle in die Vakuole.

Bei richtiger Behandlung und Einstellung funktioniert der Apparat ganz automatisch so lange, als Flüssigkeit im oberen Gefäß *K* vorhanden ist, und er ist von mir bei Vorlesungen und physiologischen Übungen bereits mehrfach benutzt worden. Seine Frequenz betrug bei meiner Anordnung des Versuches 15—20 Minuten. Die Analogie mit der pulsierenden Vakuole der Infusorien ist ja eine ziemlich weitgehende, und der Einwurf, daß er komplizierter wäre als diese, könnte sich nur auf die elektrischen Hilfsapparate beziehen. Die Anbringung eines elektrischen Ventils war aber aus lediglich technischen Gründen geboten, weil sich ein auf kleinste Druckdifferenzen unbedingt sicher reagierendes mechanisches Ventil an *E* praktisch nicht oder nur mit den allergrößten Schwierigkeiten konstruieren ließ.

Es dürfte durch diesen Apparat besser als durch alle theoretischen Erörterungen die Richtigkeit oder wenigstens die Möglichkeit der Osmosetheorie bewiesen sein. Daß auch hier ein unerklärter Rest bleibt, da wir ja zurzeit noch nicht den Abbau und die chemische Umwandlung der Zellbestandteile in die Exkretstoffe in einer den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Weise im Reagenzglas nachmachen können, kann meiner Meinung nach den Wert solcher Experimente nicht beeinträchtigen.

2. Herr E. Rump (Osnabrück):

Über die Konstitution der pflanzlichen Zellmembran.

Nach den vielen im Laufe der letzten 50 Jahre ausgeführten Untersuchungen über die pflanzliche Zellmembran steht es fest, daß sich dieselbe in chemischer Hinsicht im großen und ganzen aus folgenden Stoffen zusammensetzt:

Den Hauptbestandteil bildet immer die Zellulose.

Neben dieser finden sich meistens mechanisch eingelagert:

1. Fette, Harze, Wachse, oder die sogenannten Inkrusten, d. h. Gerbstoffe, Bitterstoffe, Pektinstoffe, aromatische Aldehyde und andere,
2. die sogenannten Hemiverbindungen, auf deren Bedeutung wir gleich noch zurückkommen müssen,
3. die Lignine,
4. Kutin oder Suberin.

Um sich von dem Wesen dieser verschiedenen Verbindungen und ihrer Verteilung in der Membran ein Bild zu

machen, ist es notwendig, dieselben nach Möglichkeit quantitativ zu bestimmen.

Die zuerst genannten Stoffe, Bitter-, Gerb- und Pektinstoffe, Fette, Wachse und Harze, lassen sich durch Ausziehen der betreffenden Untersuchungsmaterialien mit Wasser, Alkohol, Äther oder Benzol entfernen.

Unter den Hemiverbindungen versteht man diejenige Form der Zellulose und der Lignine, welche von ihrer Entstehung her noch auf einer Übergangsstufe zu letzteren stehen, und sich dadurch auszeichnen, daß sie noch nicht so dicht kondensiert sind als Zellulose und Lignine und deshalb durch einfachere Lösungsmittel, wie Wasser unter Druck, Pepsinsalzsäure oder verdünnte Säuren ausgezogen werden können. E. Schulze hat dieser Gesamtgruppe die Bezeichnung „Hemizellulosen“ gegeben, und man versteht darunter alle leichter als Zellulose hydrolysierbaren Kohlenhydrate, die in Pflanzenteilen in stets wechselnden Mengen vorkommen. Diese Kohlenhydrate werden durch verdünnte Säure in Zucker übergeführt, und da die Zuckerarten der Hexosen- und Pentosenreihe, Mannose, Fruktose oder Glukose und Galaktose festgestellt sind, so bestehen die Hemizellulosen in der Hauptsache aus Hexosanen und Pentosanen.

Die Bestimmung dieser Hemizellulosen in ihrer Gesamtheit ist bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, ein wesentlicher Anteil aber, die Pentosane, können nach dem erst in den 90iger Jahren von B. Tollens ausgearbeiteten Verfahren sehr genau bestimmt werden durch Destillation mit Salzsäure und Fällen des Destillates mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung. Der entstehende Niederschlag, das Phloroglucid, wird auf Pentosan umgerechnet.

Von den genannten Hexosanen und Pentosanen unterscheiden sich die weiterhin in der Zellmembran vorkommenden Lignine, die eine nicht wesentliche Menge des unverdaulichen Anteiles der Futter- und Nahrungsmittel ausmachen, wie aus den zahlreichen hierselbst ausgeführten Fütterungsversuchen an Tieren einwandfrei hervorgegangen ist. Diese Lignine sind jahrzehntelang der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, ohne daß eine tatsächliche Aufklärung erreicht wäre, welche letztere erst der jüngsten Zeit vorbehalten sein sollte.

Das gleiche gilt von dem in der pflanzlichen Membran vorkommenden Kutin, und sei es mir gestattet, in aller Kürze auf die historische Entwicklung dieser Arbeiten einzugehen.

Im Jahre 1866 hat Erdmann die bei dem Reifungsprozeß

der Birnen in krankhaften Zellen statt des Zuckers sich ablagernden harten Substanzen durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure isoliert und ihnen den Namen Glycodrupose gegeben, um an das häufige Vorkommen dieser Verhärtungen bei den Drupaceen zu erinnern. Aus dem bei weiterer Behandlung mit Salzsäure erhaltenen Rückstand, der Drupose, hat er durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure gelbe Körner erhalten, die die Zusammensetzung der Zellulose zeigten, daneben aber noch eine weitere Zellstoffsubstanz von abweichenden Eigenschaften und einem höheren Kohlenstoffgehalt, welche letztere Substanz Erdmann nicht identifiziert hat. Bei der gleichen Behandlung des Tannenholzes erhielt er ähnliche Stoffe, denen er die Namen Glycolignose und Lignose gab.

Diese weitere Zellsbstanz Erdmanns nannte Payen Inkrustierende Substanz. Über die Begriffe der Zellulose und der inkrustierenden Substanz und deren Vorkommen haben zwischen den beiden Franzosen Payen und Fremy lebhaft Auseinandersetzungen stattgefunden. Fremy erhielt aus pflanzlichen Membranen durch Behandlung mit Kupferoxydammoniak eine Lösung, aus der er Zellulose fällte; die durch pektinsaures Kupfer grüngefärbte rückständige Membran lieferte ihm durch Säurebehandlung Pektinsäure, bei Wurzeln und Früchten Cellulinsäure. Den Begriff der Zellulose beschränkte Fremy auf die in wässriger Kupferoxydammoniaklösung direkt löslichen Anteile, während die durch vorherige Behandlung mit Säuren löslichen Anteile Parazellulose und die unlöslichen Rückstände Metazellulose sein sollten.

Aus den Blättern des Apfelbaumes isolierte Fremy durch ein halbstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, Kupferoxydammoniak, verdünnter Kalilauge einen Körper in Mengen von 1,0–1,5% mit einem Kohlenstoffgehalt von 73,66%, von Fremy Cutin genannt, ein Körper, der auf Grund des hohen Kohlenstoffgehaltes sich dem Fette näherte, beim Sieden mit Salpetersäure Korksäure ergab und sich durch Kalilauge vollständig verseifen ließ. Den aus den Blättern der Agave so gewonnenen Körper nannte er Cutose, mit einem Kohlenstoffgehalt von 68%. Dieses Cutin hatte noch vollständig die Struktur der Gewebselemente gezeigt.

Aus Holz isolierte er durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kalilauge, Salzsäure mit allmählich steigendem Prozentgehalt und Schwefelsäure einen in konzentrierten Säuren und Kupferoxydammoniak unlöslichen Rückstand, die Vasculose, löslich in konzentrierter Kalilauge. Die Markstrahlen

bestanden nach Fremy aus Parazellulose, die sich gegen Lösungsmittel wie die Vasculose verhielt, und unlöslich waren die Holzfasern, die Fibrose, nach Waschen mit Alkohol und Äther rein weiß. Späterhin faßt Fremy diese einzelnen Bestandteile zusammen in 1. eigentliche Zellulose, 2. inkrustierende Substanz, 3. Cuticularsubstanz.

Pelouze und Geist haben aus pflanzlichen Membranen durch Kupferoxydammoniak ebenfalls Lösungen erhalten, aus denen sie durch Salzsäure Stoffe fällten, die sie für Zellulose ansprachen.

Nach einem höchst interessanten, leider fast in Vergessenheit geratenen Werk von Dragendorf über die Analyse der pflanzlichen Membranen ist dieser imstande, mit 30–50 Gramm einer Substanz eine qualitative und meistens auch quantitative Gesamtanalyse durchzuführen, und sei hier nur erwähnt, daß er nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge durch Chlorwasser einen Rückstand, die Zellulose, erhält, während die inkrustierende Substanz, das Lignin, zusammengefaßt als Cuticularsubstanz, in Lösung geht.

Stutzer hat durch Salpetersäure die Nichtzellulose entfernt, als Rückstand behielt er Zellulose.

Wenn auch älter als diese Angaben, aber um so bedeutungsvoller sind die Arbeiten von Franz Schulze-Rostock.

Schon im Jahre 1856 hat Franz Schulze Pflanzenteile, die mit Wasser, Alkohol und Äther, verdünnter Alkalilauge und Säure vorbehandelt waren, durch Oxydation mittels chloresäurem Kali und verdünnter Salpetersäure in zwei verschiedene Stoffe zerlegt, einen Rückstand, der die elementare Zusammensetzung der Zellulose, d. h. einen Kohlenstoffgehalt von 44,44% hatte, und in einen gelösten Teil, für den er einen höheren Kohlenstoffgehalt berechnete, nämlich 55,55%. Er stellte ferner nach zahlreichen Versuchen an Filtrierpapier, Holz und Stroh fest, daß diese oxydierten Anteile der Membran, das Lignin, annähernd 50% ausmachten.

Wie Franz Schulze, so haben auch Meißner und Shephard aus einem durch Behandlung mit Salzsäure und Kalilauge aus Wiesenheu gewonnenen Rückstand mittels Oxydation durch Sapetersäure Zellulose erhalten mit 44,44% C, während die Rohfaser einen Kohlenstoffgehalt von 45,4% hatte. In der Annahme, daß ein Teil der Zellulose mitoxydiert sei, schätzten sie den Gehalt des Wiesenheurückstandes an Nichtzellulose zu einem Drittel dieses Rückstandes und berechneten für die Nichtzellulose, ihre „Cuticularsubstanz“, einen Kohlenstoffgehalt von 47,4%.

Die Verfahren von Franz Schulze, Meißner und Shephard sind vielfach nachgeprüft worden, doch hat es z. B. Stohmann und Frühling, E. Schulze und Märker, Dietrich und König nicht immer gelingen wollen, zu den gleichen Ergebnissen zu gelangen. Es ist daher diese Frage von J. König, nachdem dieser Januar 1871 die hiesige Versuchsstation eingerichtet und übernommen hatte, mit ganz besonderem Interesse verfolgt worden. Die unter Th. Dietrich an der Versuchsstation in Altmorschen ausgeführten Oxydationen mit dem Schulzeschen Gemisch (chlorsaures Kali + Salpetersäure) hatten statt reiner Zellulose Rückstände mit höherem Kohlenstoffgehalt gegeben, es konnten also nicht alle neben der Zellulose vorkommenden Stoffe entfernt, oder die Zellulose selbst mußte mitangegriffen worden sein. J. König hat sodann die mit $1\frac{1}{4}$ prozentiger Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}$ prozentiger Kalilauge vorbehandelten Pflanzenteile, d. h. die nach dem damals allein bekannten Weender Rohfaserverfahren erhaltenen Rückstände mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Kalk oxydiert, doch haben diese Versuche zu keinem brauchbaren Resultat geführt, weshalb J. König in der Annahme, daß nach den Feststellungen von Franz Schulze, G. Kühn und Dietrich der Kohlenstoffgehalt der ligninartigen Stoffe im allgemeinen 55% betragen, ein indirektes Verfahren zur Berechnung der Zellulose vorschlug.

Da aber bei weiteren Untersuchungen die für dieses indirekte Verfahren vorausgesetzten Grundbedingungen sich nicht bewahrheiteten, nämlich daß

1. durch das Weender Verfahren keine Teile der Rohfaser, sei es Zellulose oder Lignin, zerstört würden, daß
 2. der Kohlenstoffgehalt des Rohfaserlignins stets gleich und das Lignin selbst ein einheitlicher Körper, und daß
 3. der Oxydationsrückstand stets reine Zellulose sei,
- so mußte auch diese indirekte Art der Bestimmung fallen gelassen werden.

Denn weitere Arbeiten J. Königs mit Krauch und später v. d. Becke haben auf Grund der jeweiligen Kohlenstoffzahlen der gelösten Substanzen sowie der Rückstände ergeben, daß durch das Weender Rohfaserverfahren Zellulose sowie Lignin gelöst werden, daß ferner die Ligninsubstanz in verschiedenen Pflanzen verschiedener Natur sei, denn es ergaben sich Schwankungen von 50–70% im Kohlenstoffgehalt der oxydierten Substanz.

G. Kühn stellte bei Fütterungsversuchen von Tieren mit verschiedenen Rohfasern fest, daß der Kohlenstoffgehalt des

Lignins im Kot den des Lignins der angewendeten Futtermittel stets um ungefähr 20% übertraf.

Nach alledem erhellte, daß das Weender Rohfaserverfahren zur Gewinnung und Bestimmung der reinen Zellulose sowie des Lignins nicht besonders geeignet war. Nachdem außerdem B. Tollens 1893 auf das häufige Vorkommen der Pentosane in den Pflanzen hingewiesen und deren Bestimmung gelehrt hatte, klärte sich der häufige, abweichende Kohlenstoffgehalt der angeblich durch die Oxydation der Weender Rohfaser erhaltenen Zellulose auf, denn es fanden sich in der Rohfaser noch beträchtliche Mengen von Pentosanen, die durch ihren an und für sich höheren Kohlenstoffgehalt den des Oxydationsrückstandes erhöht hatten. Wir wissen heute, daß das Weenderverfahren, d. h. die Hydrolyse mit 1 $\frac{1}{4}$ prozentiger Schwefelsäure und 1 $\frac{1}{4}$ prozentiger Kalilauge nicht geeignet ist, die häufig in bedeutenden Mengen vorkommenden Pentosane ganz zu entfernen.

Diese Entdeckung der Pentosane gab J. König besondere Veranlassung, nach einem anderen Rohfaserbestimmungsverfahren zu suchen, denn nach der derzeitigen gebräuchlichen Weender Methode ergab die Bestimmung der Pentosane ein unrichtiges Bild, da ihre noch in der Rohfaser vorhandene Menge doppelt zum Ausdruck kam, einmal als ein Teil der Zahl für die Rohfaserpentosane, das anderemal als Teil der gesondert bestimmten Gesamtpentosane im ursprünglichen Pflanzenmaterial.

Diese Bemühungen J. Königs sind nach manchen Versuchen von Erfolg gekrönt gewesen. Durch das neue, jetzt allgemein angewendete Rohfaserbestimmungsverfahren nach J. König, d. h. Dämpfen mit einer 2prozentigen Glycerinschwefelsäure bei 3 Atm. Druck, wird eine fast pentosanfreie Rohfaser erhalten. Die bei unseren eigenen Versuchen hergestellten Rohfasern aus 20 verschiedenen Ausgangsmaterialien haben nur noch Spuren von Pentosanen aufgewiesen, im Durchschnitt 0,6% der asche- und wasserfreien Substanz, während die Weender Rohfaser bis zu 20,48% aufwies, in Prozenten der Gesamtpentosane bis 51,26%, also über die Hälfte derselben.

Es lag mithin nach diesem Verfahren von J. König eine Rohfaser vor, die in der Hauptsache aus den unverdaulichen Bestandteilen der Ausgangsmaterialien bestand, und somit ist umgekehrt dieses Verfahren sehr geeignet, um durch Differenz die verdaulichen Teile unserer Futter- und Nahrungsmittel zu bestimmen, da inzwischen O. Kellner die Verdaulichkeit der Pentosane für Tiere und J. König für Menschen durch praktische Versuche nachgewiesen haben.

Wir haben also in dem Rückstand dieses neuen Verfahrens, der Rohfaser oder Rohzellulose, wie der Name schon sagt, keine reine Zellulose, sondern neben dieser noch den der Hydrolyse mit 2prozentiger Glycerinschwefelsäure widerstandsfähigen Teil der Lignine.

Mit diesen Rohfasern wurden sodann die früheren Oxydationsversuche zur Gewinnung und Bestimmung wahrer, reiner Zellulose aufgenommen, wobei es sich herausstellte, daß unter Anwendung schwach alkalischer Oxydationsmittel wie 2—3prozentigem Ammoniak und hochprozentigem Wasserstoff-superoxyd, dem Perhydrol Merck, die gesamten Lignine der Rohfaser entfernt wurden, unter Hinterlassung einer schneeweißen Zellulose.

Es war somit ein wichtiger Abschnitt erreicht, die quantitative Trennung der Lignine von der Zellulose und die Möglichkeit, dieselben quantitativ, wenn auch indirekt, durch Differenzberechnung zu bestimmen.

Die so erhaltene rein weiße Zellulose hatte aber in manchen Fällen auch jetzt noch nicht den erforderlichen Kohlenstoffgehalt von 44,44⁰/₀, sondern lag in wechselnden Mengen höher. Sie mußte also immer noch eine Beimengung haben, die an und für sich einen erheblich höheren Kohlenstoffgehalt haben mußte, um den der Zellulose so stark beeinflussen zu können.

Die unermüdlichen Forschungen J. Königs haben auch dieses Dunkel gelichtet, denn erneute Versuche stellten fest, daß beim Auflösen der weißen Oxydationsrückstände in Kupferoxydammoniak in einzelnen Fällen keine vollständige Lösung der Zellulose eintrat, sondern daß Rückstände blieben, die einen Kohlenstoffgehalt von 68—70⁰/₀ aufwiesen, ein wachsartiges Aussehen hatten, und mit starkem Alkali zum größten Teile in Lösung gebracht, d. h. verseift werden konnten.

Diesen gegen die Hydrolyse mit 2prozentiger Glycerinschwefelsäure und gegen die Oxydation mit Perhydrol widerstandsfähigen Körper nannte J. König „Kutin“, in Anlehnung an das eingangs erwähnte Cutin Fremys. Es hatte unter dem Mikroskope noch schwach, aber deutlich die Struktur der Zellwände erkennen lassen.

Somit war eine Trennung der einzelnen Rohfaserbestandteile nach dem angegebenen Verfahren möglich, aber die erwähnte Bestimmung der Lignine durch Differenzberechnung bei der Oxydation der Rohfaser gab immer noch kein richtiges Bild über die Gesamt-Lignine. Denn der Kohlenstoffgehalt der schon mit Dämpfen mit Wasser, namentlich aber der durch das

Rohfaserbestimmungsverfahren nach J. König gelösten Anteile lag erheblich höher, als ihn normale Hexosane oder Pentosane verlangen, und es lag die Vermutung nahe, daß dieser höhere Kohlenstoffgehalt wohl durch Lignine veranlaßt sein könne, und daß es wahrscheinlich analog den Hemizellulosen Übergangsformen der Lignine, d. h. „Hemilignine“, gebe. Und diese Vermutung hat sich bei Untersuchungen der wichtigsten Zellulosebestimmungsverfahren durch J. König und F. Hühn bestätigt.

Diese Untersuchungen erstreckten sich auf grundsätzlich verschiedenartige Verfahren:

1. solche, die sich nur der Oxydation bedienen,
2. „ „ „ „ „ Hydrolyse „ und
3. „ „ „ eine Kombination von 1 und 2 darstellen.

Es hat sich dabei herausgestellt, daß ein ausschließlich auf Oxydation beruhendes Verfahren nicht imstande ist, alle vorhandenen Pentosane so anzugreifen, daß sie in Lösung gehen. Ein Teil erweist sich vielmehr sehr widerstandsfähig und wird nur durch Hydrolyse aufgeschlossen, es muß daher zu ihrer vollständigen Beseitigung ein kombiniertes Verfahren angewendet werden. Es müssen also, wie neben der widerstandsfähigen Zellulose leichter lösliche Vorstufen, die Hemizellulosen, vorkommen, so auch bei den Ligninen solche Vorstufen, d. h. Hemilignine, vorhanden sein.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Lignine bislang durch die Oxydation nur beseitigt werden konnten, ihre Bestimmung mußte folglich indirekt durch Differenzberechnung erfolgen. Solche indirekten Bestimmungen stehen aber hinsichtlich der Genauigkeit stets einer direkten Bestimmung nach. Es wurden weiterhin von Hühn die Bestimmungen der Methylzahlen nach Benedikt und Bamberger herangezogen, auf der Eigenschaft des Lignins beruhend, bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure die eingelagerten Methylgruppen abzugeben. Das Methyl bildet, in Silbernitrat aufgefangen, Silberjodid, welches zur Wägung kommt und auf Methyl umgerechnet wird. Die Bestimmung dieser Methylzahlen gibt wohl den sicheren Beweis, dass Methylgruppen und somit Lignin vorhanden sind, aber eine genaue quantitative Bestimmung ist nicht möglich, da man über die Konstitution des Lignins im unklaren ist und nicht weiß, wieviel Methylgruppen jeweilig angelagert sind.

Es geben daher J. König und F. Hühn den Kohlenstoffgehalt des Lignins, der, wie eingangs erwähnt, bislang zu 55⁰/₁₀ berechnet wurde, auch nur schätzungsweise an zu 58 bis 66⁰/₁₀, indirekt berechnet für den bei den verschiedenen unter-

suchten Zellulosebestimmungsverfahren gelösten Anteil ihrer Ausgangsmaterialien.

Erst den jüngsten Untersuchungen J. Königs sollte es vorbehalten bleiben, hier Klarheit zu schaffen, indem es gelang, aus Hanf, Tannen- und Buchenholz Lignin isolieren und so den Kohlenstoffgehalt einwandfrei feststellen zu können. Bei der Behandlung der Rohfaser oder der durch kaltes und heißes Wasser, oder Benzol-Alkohol von wasserlöslichen Stoffen, Fett und Harz befreiten Hölzer mit 72 prozentiger Schwefelsäure nach einem Vorschlage von Ost und Wilkening, wurden zellulosefreie Rückstände von brauner bis dunkler Farbe erhalten, welche als reines Lignin angesprochen werden mußten und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen ergaben: Hanf 56,62% C, Buchen- und Tannenholz 64,00% C. Diese Zahlen stehen wenigstens für die beiden Hölzer mit den Ergebnissen der von J. König und mir in größerem Maßstabe vorgenommenen Untersuchungen in Einklang.

Aufbauend auf diesen reichen Erfahrungen haben wir versucht, eine neue Zergliederung der pflanzlichen Membran durchzuführen. Als Ausgangsmaterial benutzten wir die in größeren Mengen hergestellten fast pentosanfreien Rohfasern einer größeren Anzahl von Untersuchungsmaterialien, als Kleien, Hölzer, Gespinnstfasern und Schalen, die, wie späterhin noch zu sehen, nach einer gewissen, zurzeit angenommenen chemischen Einteilung der Pflanzen gewählt waren. Diese Rohfasern stellen also, wie schon erwähnt, den unverdaulichen Bestandteil der betreffenden Ausgangsmaterialien dar und enthalten neben der wahren Zellulose die Lignine, Spuren von Pentosanen und das Kutin. Die Zerlegung der pflanzlichen Membranen in diese einzelnen Bestandteile gründete sich auf ihre ganz verschiedenen Eigenschaften:

1. Zellulose, bekanntlich ein *Hexosan* ($C_6H_{10}O_5$), kommt in drei Modifikationen in den Pflanzen vor. Ein Teil ist verhältnismäßig leicht löslich, nämlich schon im Wasser unter Druck (1 bis 2 Atm.), 1 prozentiger Pepsinsalzsäurelösung und Diastaselösung. Dieser Teil der Zellulose ist also leicht zu verzuckern und leicht verdaulich. Ein weiterer Teil der Zellulose löst sich bei Behandlung der Substanz mit verdünnten Säuren unter Druck, er löst sich auch in Glyzerin, das 2% Schwefelsäure enthält, beim Dämpfen bei 3 Atm. Druck, das sind etwa 137°. Ein dritter und letzter Teil widersteht all diesen Formen der Hydrolyse und wurde von uns oder allgemein als „wahre Zellulose“ bezeichnet. Absolut widerstandsfähig gegen Hydrolyse ist auch dieser Teil der Zellulose nicht,

vielmehr gelingt es leicht, ihn in Lösung zu bringen, in *Chlorzink-Salzsäure* (1 + 2), 72 prozentiger *Schwefelsäure* oder 41 prozentiger *Salzsäure* (spezifisches Gewicht 1,21). Er ist auch mit verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen, aber unter Anwendung eines sehr hohen Druckes, nämlich etwa 7–10 Atm. und einer Dämpfzeit von 4–8 Stunden.

2. Neben den *Hexosanen* enthalten die Pflanzen fast durchweg mehr oder minder große Mengen von *Pentosanen*, dem Anhydrid einer *Pentose* ($C_5H_4O_8$). Diese Pentosane verhalten sich in ihrer Gesamtheit ganz ähnlich den Hexosanen, nur sind sie nicht so widerstandsfähig, so daß die der wahren Zellulose entsprechende Gruppe bei den Pentosanen fast allgemein fehlt.

3. Neben den normalen Hexosanen und Pentosanen, deren Kohlenstoffgehalt 44,44 bzw. 45,5 % beträgt, enthalten die Pflanzen noch mehr oder minder beträchtliche Mengen von Verbindungen, deren Kohlenstoffgehalt höher liegt. Es gelingt durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in ammoniakalischer Lösung dieser kohlenstoffreicheren Verbindungen aus der Pflanzenmembran zu entfernen, und es ergibt sich, daß sich aus einem von diesen Stoffen befreiten Zelluloserückstand keine Alkylgruppen abspalten lassen, während, wenn diese Stoffe noch in der Membran sind, bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure reichliche Mengen von Alkylgruppen, hauptsächlich Methylgruppen, abgespalten werden. Aus diesen abgespaltenen Methylgruppen werden, wie schon erwähnt, nach Benedikt und Bamberger die sogenannten Methylzahlen berechnet. Es ergibt sich nun, daß diese Methylzahlen um so höher sind, je kohlenstoffreicher jene Bestandteile der Zellmembran sind, die wir als Lignin bezeichnen. Je niedriger die Methylzahlen sind, desto näher kommen die Lignine in ihrem Kohlenstoffgehalt den normalen Hexosanen und Pentosanen. Weiter ist mehrfach ermittelt worden, daß die Methylzahlen mit dem Alter der Pflanzen zunehmen. Aus all diesen Beobachtungen und Erfahrungstatsachen kann mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Lignine alkylierte Derivate der normalen Hexosane und Pentosane sind, denn andere Grundstoffe stehen ja zur Bildung dieser Verbindungen nicht zur Verfügung.

Auch bei den Ligninen können wir jene drei Kondensationsstufen unterscheiden. Ein Teil ist ziemlich leicht löslich, ein zweiter etwas schwerer, während der Hauptteil, der gerade die kohlenstoffreichen Lignine umfaßt, der Hydrolyse überhaupt nicht zugänglich ist, wohl aber, wie bereits betont, der Oxydation.

Daß die Lignine sich nicht nur von den Hexosanen, sondern auch teilweise von den Pentosanen ableiten, geht

daraus hervor, daß die Methylzahl einer Substanz zurückgeht, wenn aus ihr durch Destillation mit Salzsäure die Pentosane als Furfurol herausdestilliert sind.

Weder der Oxydation noch der Hydrolyse zugänglich sind Kutin und Suberin, das sind wachsartige Ester vom Kohlenstoffgehalt von 68—74 %, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß das Kutin verseifbar ist, das Suberin dagegen nicht. Beide Stoffe haben augenscheinlich die Aufgabe, den Pflanzen als Schutz nach außen zu dienen, denn sie finden sich hauptsächlich in den äußeren Zellschichten, der Epidermis oder Rinde, während im Kernholz kaum Spuren davon enthalten sind.

Auf Grund dieses verschiedenartigen chemischen Verhaltens der einzelnen Bestandteile der Zellmembran ergibt sich nun zum Zweck ihrer Trennung und Einzelbestimmung folgendes Schema:

1. Wir stellen die Rohfaser nach J. König dar, d. h., wir entfernen alle die leichthydrolysierbaren Modifikationen der Zellulose, des Lignins und der Pentosane. Wir erhalten dann den Rückstand, die Rohfaser, die besteht aus der wahren Zellulose, der Hauptmenge des Lignins und dem Kutin oder Suberin.

2. Diese Rohfaser werden wir je nachdem, was wir gewinnen wollen, verschieden behandeln müssen. Wollen wir Zellulose haben, so oxydieren wir mit Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung, wodurch die Lignine in Lösung gehen. Zurück bleibt die reine Zellulose, mehr oder weniger verunreinigt allerdings durch das Kutin. Wollen wir Lignin gewinnen, so behandeln wir die Rohfaser mit 72 prozentiger Schwefelsäure oder 41 prozentiger Salzsäure, es löst sich die Zellulose und das Lignin bleibt zurück, natürlich ebenfalls wieder verunreinigt durch etwa vorhandenes Kutin. Wollen wir Kutin gewinnen, so vereinigen wir beide Verfahren in beliebiger Reihenfolge.

Da sich im allgemeinen Kutin im Vergleich zu den anderen Bestandteilen nur in sehr geringen Mengen in Pflanzenmembranen findet, so müßte der Rückstand bei der Schwefelsäurebehandlung der durch Oxydation entfernten, durch Differenz bestimmten Ligninmengen gleichkommen, doch traf diese Voraussetzung nicht ein, vielmehr waren die durch Oxydation erhaltenen Werte stets höher, als die durch Schwefelsäure gefundenen. Da sich aber in der Rohfaser nur die drei genannten Stoffe finden, so war diese zutage getretene Unstimmigkeit nur dadurch zu erklären, daß durch die Schwefelsäure gewisse Mengen der Lignine gelöst waren. Andererseits

ließe sich dagegen sagen, die Lignine sind nicht vollständig oxydiert, daß das aber der Fall war, wurde stets unter dem Mikroskop durch die Farbenreaktion mit Jod und Schwefelsäure, welche die Lignine dunkelgelb färben, kontrolliert. Außerdem gaben in allen Fällen, in denen nachgeprüft wurde, die Rückstände keine Methylzahlen mehr, d. h., Lignine waren nicht mehr vorhanden.

Da ferner bei der Behandlung mit 72prozentiger Schwefelsäure die Filtrate farblos waren, so konnten die von den gewöhnlich dunkelbraun gefärbten Ligninen gelösten Anteile nur farblos sein, und unter Zugrundelegung dieser Annahme war die anfängliche Differenz zu erklären.

Um diese Verhältnisse klarer zu machen, haben wir versucht, die Zusammensetzung der pflanzlichen Membran schematisch darzustellen, wobei betont sei, daß es sich vorläufig nur um ein Schema handelt, daß also die rechnerisch richtige Verteilung der einzelnen Bestandteile noch nicht vorgenommen ist. Unter Zugrundelegung früherer Untersuchungsergebnisse über die Löslichkeit einzelner Anteile der pflanzlichen Membran und unter Benutzung der sich für einen gewissen Teil eingebürgerten Bezeichnung „Hemizellulose“, haben wir eine neue Einteilung in Proto-, Hemi- und Orthoverbindungen vorgenommen, um demnach zu unterscheiden:

Proto-Lignine,	Proto-Zellulose,	Proto-Pentosane,
Hemi- „	Hemi- „	Hemi- „
Ortho- „	Ortho- „	Ortho- „

die sich durch ihren verschiedenen Löslichkeitsgrad unterscheiden. (Siehe Bild 1 S. 80.)

Nach diesem ausgeführten Schema sind die Untersuchungsmaterialien verarbeitet auf den durch das Rohfaserverfahren gelösten Anteil und den Rückstand, die Rohfaser, die ihrerseits wieder in ihre einzelnen Bestandteile zerlegt wurde. Bei diesen Arbeiten haben sowohl die Rohfaser als solche, als auch die Orthozellulose, die Lignine und das Kutin in den meisten Fällen, mit geringer Ausnahme derjenigen, bei denen durch das Trocknen der ursprünglichen Materialien die Membran ganz zusammengesintert war, so deutlich die Struktur ganzer Membranpartien oder ihrer einzelnen Schichten gezeigt, daß sie photographisch festgehalten werden konnten. Ich bin in der Lage, die Wiedergabe der einzelnen Produkte Ihnen in Lichtbildern vorzuführen, doch die Menge derselben würde zu viel Zeit in Anspruch nehmen, und möchte ich Ihnen daher den größeren Teil derselben durch Photographien ersetzen,

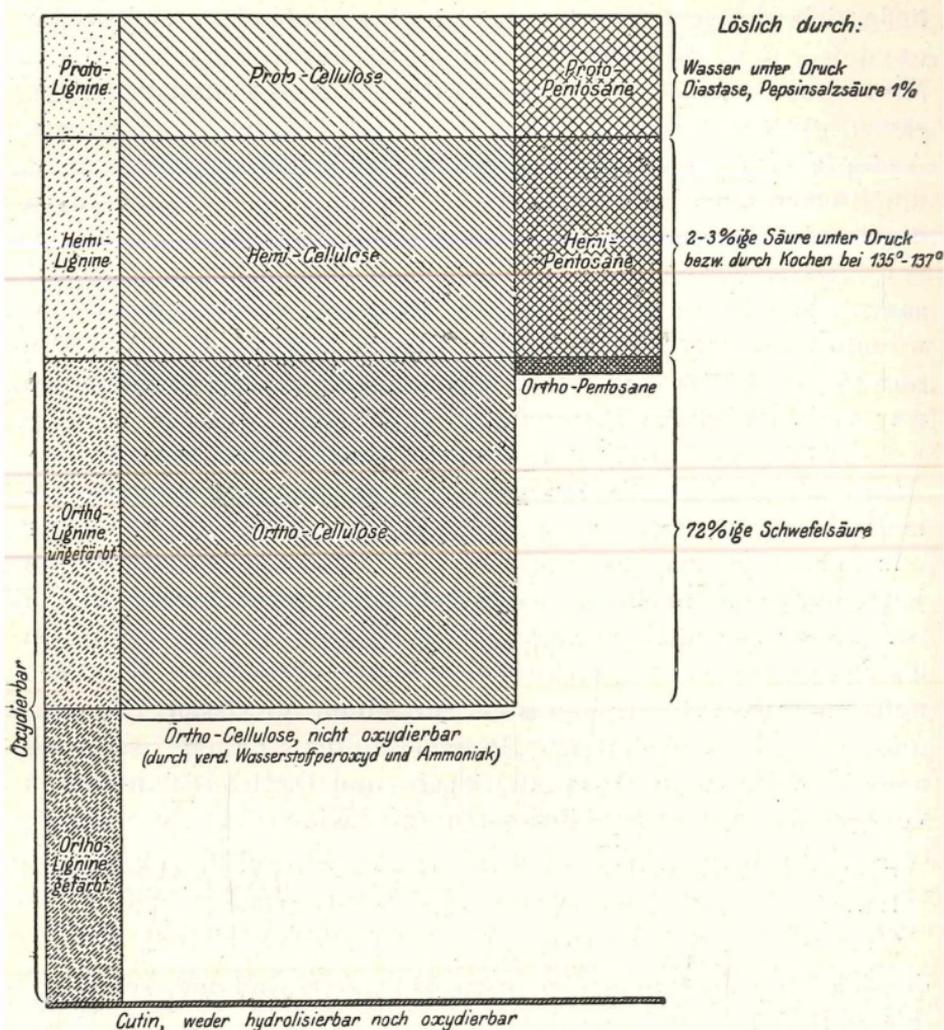


Bild 1. Schematische Darstellung.

welche mit den nötigen Erklärungen versehen sind, und welche ich freundlichst weiterzureichen bitte¹⁾.

Diese auffallenden Ergebnisse stellen uns vor die viel umstrittene Frage:

„Wie haben wir uns das Vorkommen der Zellulose und ihrer Inkrusten in der pflanzlichen Membran vorzustellen?“

Über das natürliche Vorkommen der Zellulose und der Inkrusten stehen sich zwei Ansichten gegenüber, und zwar:

1. die Zellulose als solche findet sich nur in einer Form in den Pflanzen und neben und zwischen ihr

1) Mikrophotographien siehe in der 1914 erscheinenden Dissertation.

die aus ihr entstehenden Inkrusten und anderen Bestandteile,

2. die Zellulose findet sich in den Pflanzen nicht als reine Zellulose, sondern in chemischer esterartiger Verbindung mit den Inkrusten.

Nach dieser letzten Ansicht unterscheiden Croß und Bevan verschiedene Zellulosearten, Baumwoll-, Jute- und Strohzellulose, Francis, Beltzer und Persoz und mit ihnen Hoppe-Seyler und G. Schwalbe einfache oder Baumwollzellulose und zusammengesetzte Zellulosen, je nach der in esterartiger Bindung vorhandenen Säure z. B. der Ligninsäure, Pektin- oder Schleimstoffe, Phelon- oder Stearokutin- und Oleokutinsäure die Ligno-, Pekto-, Muko-, Adipo- und Kutozellulosen.

Nach dieser zurzeit geltenden, in chemischer Hinsicht sehr bequemen wenn auch etwas gewaltsamen Einteilung der Pflanzen ist die Auswahl unserer Untersuchungsmaterialien getroffen, um an Hand unserer Ergebnisse späterhin zu zeigen, daß diese Einteilung nicht mehr zu halten ist. Um sich von dieser Vorstellung einer vollständigen chemischen Bindung der Zellulose mit der Nichtzellulose, den sogenannten Inkrusten, frei zu machen, vielmehr die erste Ansicht, daß die Zellulose frei und neben ihr die Inkrusten vorkommen, anzunehmen, muß man auf die Entstehung der Membran zurückgehen.

Es sind im Laufe der Zeit verschiedene Theorien über den Aufbau der Zellmembran aufgestellt. Die zwar älteste, aber für alle anderen Forschungen grundlegende und bedeutungsvollste ist die Hypothese von Nägeli. Nach dieser Hypothese sollen bekanntlich die einzelnen Bausteine der Membran aus winzigen, mikroskopisch nicht sichtbaren Teilen oder Molekülkomplexen, den Mizellen, bestehen, von polyedrischer Form, in trockenem Zustande der Membran lückenlos aneinanderschließend. Bei Zutritt von Wasser werden diese Mizellen auseinander gedrängt, indem sich jede einzelne Mizelle mit einer Wasserhülle umgibt, welcher Vorgang so lang fortschreitet, bis der Druck der Wasserhüllen der Kohäsionskraft der Mizellen gleichkommt.

Wie nun das Wachstum der Zellhaut vor sich gehe, ob neugebildete Elemente innerhalb der vorhandenen entstehen oder doch zwischen die alten geschoben werden sollten, d. h., durch Intussuszeption, oder aber ob lediglich eine äußere Anlagerung neuer Stoffe, d. h., ein Wachstum durch Apposition stattfände, ist lang bestritten und oft einseitig beantwortet worden. Die ersten klaren Anschauungen über die molekularen Prozesse der Wachstumsvorgänge von Nägeli

über Bildung der Stärkekörner beruhen zwar auf der unrichtigen Voraussetzung, daß das Wachstum derselben lediglich durch Intussuszeption vor sich gehe, was später von A. Schimper und A. Meyer widerlegt wurde, nach deren Feststellungen in den meisten Fällen ein Wachstum der Stärkekörner durch Apposition stattfindet. Nach der angegebenen Auffassung nahm Nägeli auch für die Zellhaut im allgemeinen Wachstum durch Intussuszeption an. Spätere Forscher, unter anderen Schmitz, Klebs, Noll, Wortmann und Wiesner kamen zu der gerade entgegengesetzten Anschauung, daß das Wachstum lediglich durch Apposition vor sich gehe, welche Ansicht in neuerer Zeit widerlegt ist, namentlich von Correns und Straßburger, so daß die heutige Ansicht dahin geht, daß das Wachstum der Membran verschieden sei, in den meisten Fällen wohl durch Intussuszeption, aber auch nicht selten durch Apposition oder durch eine Kombination beider geschehe.

Nach Nägeli und Schwendener und später von Correns nachgeprüft und sichergestellt beruhen Streifung und Schichtung der Membran auf einem Wassergehaltsunterschied der verschiedenen Schichten. Die helleren Schichten sind wasserreicher und weicher als die dunkleren, wasserärmeren und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigeren Schichten.

Durch Mazeration mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure fand Correns nur eine Lockerung der dunkleren Schichten, keine Lösung, so daß zur Trennung der verschiedenen Schichten noch ein gewisser Druck nötig war. Hieraus folgert Correns:

„Die Lockerung kann nur in zwiefacher Weise vor sich gehend gedacht werden, einmal so, daß aus der Masse der dunkleren Streifen eine Substanz herausgelöst wird, wobei ein erhaltenbleibendes Gerüst aus weniger oder nicht angegriffener Substanz — die mit derjenigen der helleren Streifen identisch sein könnte — die Verbindung der letzteren übernehmen würde oder in der Weise, daß die Masse der dunkleren Streifen, aus leichter angreifbarer Substanz bestehend, in ihrer Gesamtheit von dem Mazerationsmittel aufgelockert, verquellen würde.“

Durch das Schulzesche Mazerationsgemisch soll aber nach C. Correns in Übereinstimmung mit Hofmeister-Insterburg nicht nur Lignin gelöst, sondern auch die Zellulose mit angegriffen werden, und darnach könnte die Substanz der dunkleren Schichten entweder als verschiedene chemische Individuen oder als physikalische Modifikationen einer oder mehrerer Substanzen aufgefaßt werden. Ausgehend von der

Mizellartheorie Nägelis, nach der die wasserreicheren, weicheren Schichten aus kleineren, leichter angreifbaren Mizellen bestehend zu denken seien, die rascher gelöst würden als die größeren Mizellen der wasserärmeren, dichteren Schichten, schließt sich C. Correns auf Grund weiterer Erklärungen über die Streifung letzter Ansicht an.

Nach einer anderen Zellhauttheorie von Wiesner besteht die Zellmembran aus kleinen quellungsfähigen Körpern, den Dermatosomen, die durch Bindesubstanz zusammengehalten werden. Auf Grund der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der einzelnen Membranpartien gegen chemische Einwirkungen kam Wiesner zu der Ansicht, daß die Streifung und Schichtung der Membran auf chemischen Differenzen beruhe, und aus demselben Grunde zerfiele die Membran beim Karbonisieren zuerst in Fibrillen und diese dann in die Dermatosomen.

Diese Ansicht Wiesners widerlegt Correns so entscheidend, daß es sich erübrigt, die Zellhauttheorie Wiesners mit heranzuziehen.

Nach einer vergrößerten, schematischen Darstellung der Mizellen nach Nägeli würden dieselben ein lückenloses Netzwerk bilden (Bild 2).

Nimmt man nun an, Neubildungen schieben sich einzeln hier und da zwischen die Mizellen, und dieser Vorgang wiederhole sich des öfteren, so kann man sich vorstellen, daß nach gewisser Zeit die einzelnen Mizellen durch einen geschlossenen Ring von Neubildungen voneinander getrennt werden (Bild 3).

Ob diese neuen Einschreibungen dieselben physikalischen wie chemischen Eigenschaften haben, wie die ursprünglichen Mizellen, sei einstweilen unberücksichtigt. Andererseits kann man sich vorstellen, daß statt neuer Einlagerungen anfangs auch hier und da vereinzelt Mizellen selbst verändert werden und andere Eigenschaften annehmen. Bei Wiederholung dieses Vorganges kann ein Netzwerk von abwechselnd chemisch veränderten und ursprünglich erhalten gebliebenen Mizellen entstehen (Bild 4).

Gelingt es nun, entweder die neuen Einlagerungen von den Mizellen oder die chemisch umgewandelten Mizellen von den in ursprünglicher Form erhalten gebliebenen durch Lösen mittels irgend eines Reagens zu trennen oder umgekehrt, so ergeben sich als Rückstände die verschiedensten Gebilde und zwar einmal anscheinend locker liegende Mizellen (Bild 5), das andere Mal das geschlossene Gerüst der neuen Einschreibungen (Bild 6). Oder nach der zweiten Auffassung jedesmal ein

lockeres Gerüst, sei es von umgewandelten (Bild 8) oder von ursprünglich erhaltenen Mizellen (Bild 7).

Diese letzte Darstellung erweckt den Anschein, als ob einmal das Gerüst der in ursprünglicher Form erhalten gebliebenen Mizellen, das andere Mal die dazugehörige Füllung von umgewandelten Mizellen nicht zusammenhängen, und die

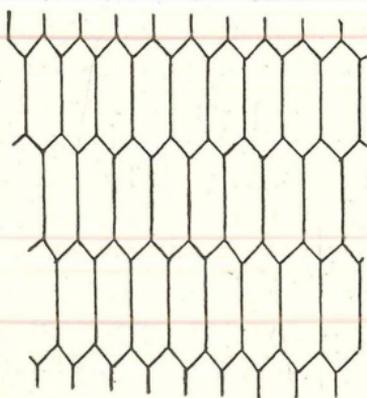


Bild 2. Mizellen in der trockenen Membran.

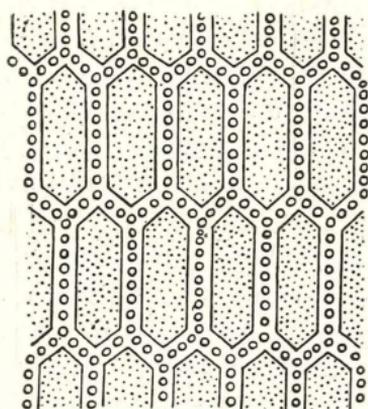


Bild 3. Mizellen mit neuen Einlagerungen.

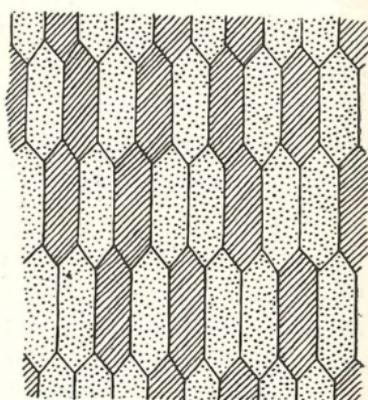


Bild 4. Mizellen z. T. selbst chemisch umgewandelt (schraffiert). Alte Mizellen punktiert.

Bild 2—8. Vergrößerte schematische Darstellung

Membran daher auseinanderfallen müßte. Es läßt sich aber diese schematische Darstellung in der Ebene des Papiers nicht anders wiedergeben, man muß sich vielmehr vorstellen, daß die Verbindungen der einzelnen Mizellen in den Flächen des Raumes, also vor und hinter der Ebene des Papiers liegen. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen

gewinnt auch diese letzte auf den ersten Blick etwas unwahrscheinliche Darstellung an Deutlichkeit. Überträgt man diese Ausführungen auf größere Zellkomplexe, die in allen drei Flächen des Raumes liegen, so ist es denkbar, daß bei der an und für sich mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Grösse der Mizellen infolge des Verschwindens einer großen Anzahl der-

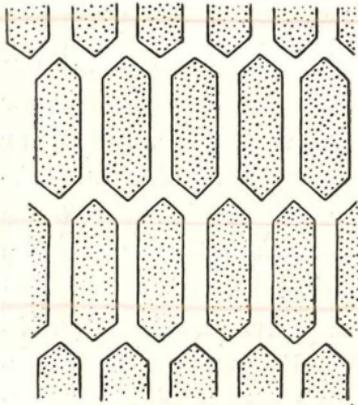


Bild 5. Mizellen nach Fortnahme der Einlagerungen.

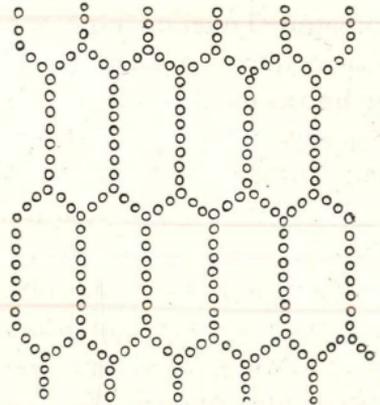


Bild 6. Einlagerungen nach Fortnahme der Mizellen.

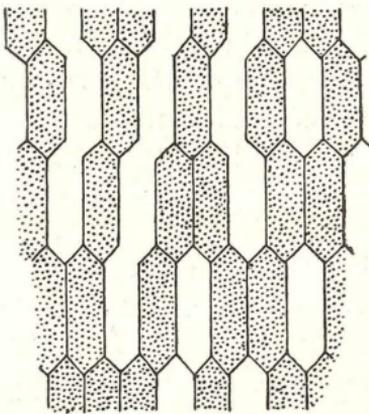


Bild 7. Mizellen nach Fortnahme der umgewandelten Mizellen.

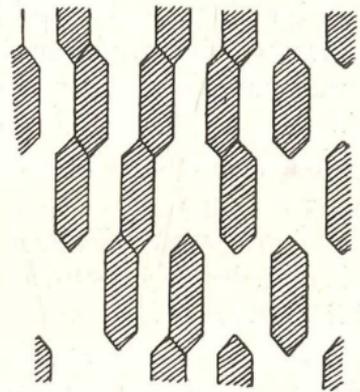


Bild 8. Umgewandelte Mizellen nach Fortnahme der ursprünglich erhalten gebliebenen Mizellen.

der Mizellen und ihrer Umwandlungen nach Nägeli.

selben wohl eine Lockerung und Aufhellung einer sonst stark verdichteten Membran eintreten kann. Stellt man sich weiterhin vor, daß die Einführung neuer Stoffe oder die Umwandlung der einzelnen Mizellen in bestimmten Teilen der geschlossenen Membran stärker vor sich gegangen wäre, als in anderen, so müßten diese Stellen durch das Reagens stärker angegriffen

und gelockert werden, und es könnte dadurch eine Schichtung der Membran hervortreten und bei noch weiter gegangener Umwandlung nur noch eine zarte Struktur der ursprünglich dichten Membran übrigbleiben.

Der Mizellartheorie Nägelis steht neuerdings eine andere Auffassung gegenüber. Nach Bütschli haben in quellbaren Körpern, so im Protoplasma und in Zellmembranen, die kleinsten Teilchen eine wabige Struktur, bei der der Durchmesser der einzelnen im Durchschnitt gleich großen Waben $1\ \mu$ betragen soll. Der Inhalt der Waben bestehe aus einer wässerigen Lösung des quellbaren Körpers, was aber bei der Grundmasse der Membran, der Zellulose, wohl nicht der Fall sein dürfte. Bei Zufuhr von Wasser sollen auch die Wabenwände selbst Wasser aufnehmen, welchen Vorgang Bütschli als chemischen Prozeß, als eine Hydratbildung, ansieht.

Die rein physikalische Wasseraufnahme nach Nägelis Ansicht wäre wohl auf die Wabentheorie Bütschlis zu übertragen und ebenso die Bildung neuer Substanz zwischen den einzelnen Waben oder eine stellenweise chemische Umwandlung der letzteren selbst.

Es ließe sich also eine teilweise chemische Veränderung der ursprünglichen Membran mit der einen wie mit der anderen Theorie wohl vereinigen, dagegen eine vollständige Umwandlung in eine neue chemische Verbindung nicht, da in diesem Falle bei der oben erwähnten Behandlung mit einem geeigneten Reagens die ganze Membran verschwinden müßte.

Jede junge Zellmembran besteht aus Zellulose, aus der im Laufe des Wachstums der Pflanze zum Teil andere Stoffe gebildet werden.

Auf Grund der jahrzehntelangen Untersuchungen von J. König und Mitarbeitern wissen wir, daß von den in pflanzlichen Geweben vorkommenden Inkrusten die Lignine aus der Zellulose durch Einlagerung von Methylgruppen entstehen. Es müssen sich daher, entsprechend den obigen Darlegungen über die verschiedenen Zellhauttheorien, diese Neubildungen, die Lignine, zwischen und neben der nicht verwandelten Zellulose finden, ohne mit dieser in chemischem Zusammenhange zu stehen. Eine absolut scharfe Trennung, hier nur reine Zellulose, da fertig gebildetes Lignin, ist natürlich nicht zu machen, denn in allen Pflanzenteilen finden sich Urzellulose, Lignin und Übergangsformen von noch nicht hoch methylierter Zellulose, denn man hat sich vorzustellen, daß bei der Überführung der Zellulose ($C_6H_{10}O_5$ mit 44,44 % C), in einen Körper von min-

destens $C_6H_6(CH_3)_4O_5 = \text{Lignin}$ mit 55,00% C die Aufnahme der vier Methylgruppen allmählich erfolgt.

Wenn man nun die Zerlegung der Membran kurz formulieren wollte, entweder bei Fortnahme der ursprünglichen Zellulose unter Hinterlassung der umgewandelten Zellulose, = Lignin, oder bei umgekehrten Vorgänge, so wäre z. B. die Membran des Holzes:

$$\begin{aligned} \text{Urzellulose} &= \text{Restzellulose} + \text{Lignin} \\ &= \text{Holz} = (\text{Lignozellulose}), \end{aligned}$$

und je nach der Behandlung wären die Rückstände verschieden.

Während nach diesen Ausführungen nur eine Form der Zellulose angenommen wird, stellen, wie schon erwähnt, Croß und Bevan und andere mehrere Arten von Zellulose auf, und darnach soll die Zellulose des Holzes eine andere sein als die des Strohes, des Hanfes oder der Jute, unterschieden durch einen wechselnden Kohlenstoffgehalt.

Es müßte demnach beispielsweise die Zellulose des Holzes bei der oben angedeuteten Behandlung ganz verschwinden. Dem aber widerspricht das mikroskopische Bild, denn wir haben beim Holz nach Entfernung der Lignozellulose, wenn ich diesen Ausdruck gebrauchen darf, stets die Struktur des Holzes, wenn auch nur zart, wiedergefunden, mit Jod und Schwefelsäure deutlich die Blaufärbung gebend.

Eine chemische Veränderung der Urzellulose findet also statt, der springende Punkt ist aber der, daß die Umwandlung allmählich und nur stets teilweise vor sich geht, daß sich dabei eine neue, selbständige chemische Verbindung bildet, und daß sich neben dieser immer gewisse Mengen der ursprünglichen Zellulose finden, auch bei ganz alten Pflanzenteilen. Infolge dieser allmählichen Veränderung müssen die Zellulose und ihre Umwandlungen, die sogenannten Inkrusten, ineinandergreifen, sich gegenseitig umschließen und durchwachsen sein.

Als einen Beweis dieser unserer Auffassung gegenüber der Annahme der vollständigen Umwandlung der Zellulose in esterartige Verbindungen glaube ich die Tatsache anführen zu können, daß bei allen unseren Untersuchungsmaterialien die einzelnen Zerlegungsprodukte die ursprüngliche Struktur der Membran zeigten, und verweise ich an dieser Stelle auf die photographischen Wiedergaben, die trotz der energischen Behandlung der an sich schon zarten Membranen deren volle Struktur aufweisen.

Wenn wir von dieser botanischen Exkursion nun wieder zur Chemie der Zellmembran zurückkehren, so ist wohl klar, daß unsere Auffassung, nach welcher die ursprüngliche Membran teilweise verändert wird, teilweise aber immer noch aus ihrem Urmaterial, der reinen Zellulose, besteht, sich mit den Theorien von Bütschli oder von Nägeli wohl vereinigen läßt.

Wie steht es aber nun mit jener anderen vorhin besprochenen Auffassung, nach welcher nur die Baumwolle reine Zellulose enthalten soll, während die Zellulose in den Zellmembranen aller anderen Pflanzen nicht als reine Zellulose, sondern nur verestert mit anderen Stoffen vorkommen soll?

Meine Herren! Diese Auffassung ist zwar sehr bequem, denn sie erspart es dem Chemiker und Physiologen, reine Zellulose aus Holz, Stroh oder Gras usw. mit Hilfe des kombinierten Hydrolisations- und Oxydationsverfahrens darzustellen, er hat es nur nötig, auf irgendeine Weise, meist nur mittels Oxydation, einen weißen Rückstand zu gewinnen, und wenn sich bei näherer Untersuchung nun ergibt, daß dieser Rückstand sich ganz anders verhält als die Idealform der Zellulose, wie sie in der Baumwolle vorliegt, dann heißt es einfach:

Ja, die Zellulose aus Holz oder Stroh oder Jute ist eben anders zusammengesetzt. Man gibt dem Rückstand einen Namen:

Ligno- oder Pekto-, Muko-, Kuto- oder Adipo-Zellulose, und damit ist man weiterer Sorgen, wie er zerlegt oder gereinigt werden könnte, überhoben.

In die Theorien von Bütschli und Nägeli fügt sich diese Auffassung von der Existenz zusammengesetzter Zellulosen absolut nicht ein. Am schlagendsten ist die Anschauung aber dadurch widerlegt, daß wir, wie Sie an den Bildern gesehen haben, der Zellmembran mit Leichtigkeit einen oder mehrere ihrer Bestandteile entziehen können, ohne daß die Struktur der Zellmembran dabei zerstört wird. Meine Herren! das wäre ja gar nicht möglich, wenn eine einheitliche chemische Verbindung vorgelegen hätte. Die chemische Zerlegung dieser Verbindung hätte doch selbstverständlich die physikalische Zerstörung ihrer Form zur Folge haben müssen.

Daß ist aber nicht der Fall, also ist erwiesen, daß die einzelnen Bestandteile der Zellmembran, die Zellulose, die Lignine, die Pentosane in all ihren Entwicklungs- und Kondensationsstufen, die wir als Proto-, Hemi- und Orthomodifi-

kationen unterschieden haben, nicht miteinander chemisch verbunden sind, sondern physikalisch gemengt, einander innig durchdringend und durchwachsend nebeneinander vorkommen.

Schon früher, 1877, hat R. Sacchse das vermutet, was wir heute bestätigt finden. Er vergleicht die chemischen Verhältnisse der Zellmembran mit einer Metallegierung. J. König hat einen etwas glücklicheren Vergleich gewählt, indem er darauf hinweist, daß die Verhältnisse in der Zellmembran in der gegenseitigen Durchwachsung ähnlich sind, wie in den Knochen Leim und Kalkphosphat einander durchdringen.

Mit Zahlenmaterial, wieviel von den Proto-, Hemi- und Orthogruppen in den Pflanzen vorhanden sind, will ich Sie nicht belästigen, sondern dasselbe weiteren schriftlichen Mitteilungen vorbehalten.

Eins möchte ich aber noch erwähnen, daß nämlich die wissenschaftliche Ergründung der Verhältnisse der einzelnen Stoffklassen, aus denen sich die Zellmembran zusammensetzt, auch schon zu einem sehr bedeutsamen praktischen Ergebnis geführt hat.

Es ist Herrn Geheimrat König gelungen, unter Anwendung zweckmäßig gewählter Hydrolyse und Oxydation ein Verfahren zu finden, das in der Technik zur Gewinnung von reiner Zellulose aus allen möglichen Stoffen, Holz oder Gepinstfasern, vorzüglich brauchbar ist. Das Verfahren ist bereits patentiert und hat in Kreisen der Zellulosefabrikanten großes Aufsehen erregt. Sehr bedeutsam ist es, daß nach diesem neuen Verfahren absolut keine lästigen oder gar schädlichen Ablaugen entstehen, wie es nach den bisher üblichen Natron- und Sufitverfahren der Fall ist. Es können vielmehr die hydrolisierten Proto- und Hemistoffe als Viehfutter verwendet werden, denn es sind ja nahrhafte Zuckerarten aus ihnen entstanden.

Wenn auch zwar viele bisher unbeantwortet gewesene Fragen auf dem Gebiet der Zellulosechemie dank der unermüdllichen und erfolgreichen Forschertätigkeit J. Königs ihre Lösung gefunden haben, so liegt auf diesem Gebiet doch manches noch im Dunkeln.

Ich glaube mich mit Ihnen eins zu wissen, meine Herren, wenn ich in diesen Tagen, wo es Herrn Geheimrat König vergönnt ist, in voller Rüstigkeit und Frische seinen 70. Geburtstag zu feiern, dem Wunsche Ausdruck verleihe, daß ihm weitere Erfolge beschieden sein mögen, und daß er zur Lösung jener Fragen, ich denke beispielsweise an die Frage der Zu-

sammensetzung und Konstitution des Lignins, daß er zur Lösung dieser Fragen weiterhin beitragen möge.

3. Herr K. Busz:

Über Phenakit aus der Schweiz.

In der Schweiz ist Phenakit bisher nur sehr selten gefunden worden. Zuerst berichtet darüber Websky¹⁾. Ihm lag eine im Jahre 1881 gefundene Gruppe vor von zwei prismatischen Krystallen, von 12 und 14 mm Länge bei 4—5 mm Dicke, die mit Chlorit verwachsen und durch eingeschlossene Chloritschuppen verunreinigt waren. Die Begrenzung der Krystalle wurde in der Prismenzone durch die der c-Axe parallel gestreiften Flächen von ∞R ($10\bar{1}0$) und $\infty P2$ ($11\bar{2}0$) gebildet. Als Endigung wurden beobachtet $+R$ ($10\bar{1}1$) mit einem Kantenwinkel von $116^\circ 32'$, $-\frac{1}{2}R$ ($01\bar{1}2$) in vizinale Rhomboeder dritter Ordnung übergehend, $\frac{+R3}{2}$ ($21\bar{3}1$) nach $+R$ in vizinale Flächen übergehend und $\frac{-\frac{1}{2}3R}{2}$ ($12\bar{3}2$), welches die größten Flächen der Endigungen bildet. Der genauere Fundort dieser Krystalle ist nicht bekannt geworden.

Über zwei weitere Funde berichtet G. Seligmann²⁾. Der erste Fund bestand aus einem 3 cm langen und 8 cm dicken Krystall, als dessen Herkunft die Gegend von Reckingen im Rhonetale, zwischen Müllerbine und Wiles angegeben wird. Der Krystall ist von lichtgelblicher Farbe und durchsichtig, wo er nicht von Chlorit durchwachsen ist. Die Ausbildungsweise ist, wie bei dem obigen Vorkommen, prismatisch durch ∞R ($10\bar{1}0$), $\infty P2$ ($11\bar{2}0$) und an der Spitze treten auf R ($10\bar{1}1$), $\frac{\frac{2}{3}P2}{2}$ ($11\bar{2}3$), $\frac{R3}{2}$ ($21\bar{3}1$) und $\frac{-\frac{1}{2}R3}{2}$ ($12\bar{3}2$), an die Stelle von $-\frac{1}{2}R$ ($01\bar{1}2$) treten, wie bei den von Websky beschriebenen Krystallen, vizinale Flächen.

Bei der Beschreibung dieses Fundortes erwähnte Seligmann auch in der Sammlung in Genf befindliche Krystalle

1) M. Websky, Über das Vorkommen von Phenakit in der Schweiz; Neues Jahrb. f. Mineral. etc. 1882, I 207—218 mit Tafel VI.

2) G. Seligmann, Phenakit von Reckingen im Wallis; Verhandlungen des naturhistorischen Vereins von Rheinl. und Westf. Bd. 40, 1883; Corr.-Bl. 106—107 und: Phenakitkrystall aus dem Gehrental im ob. Wallis; Sitzungsber. der nieder-rhein. Ges. für Natur- und Heilk. in Bonn Bd. 42, 1885, 168—170.

von Phenakit, die im Jahre 1847 von Marignac irrtümlich als Turmalin bestimmt worden waren, und die, ihrer gleichen Ausbildung nach zu urteilen, vermutlich auch von dem Fundort bei Reckingen herkommen.

Die zweite Mitteilung von Seligmann behandelt ein Vorkommen aus dem Gehrentale im oberen Wallis und einen Krystallstock von Phenakit von 4 cm Länge, der sich nach oben zu verjüngt und sich aus zirka 15—20 einzelnen Individuen zusammensetzt. Die auftretenden Formen sind dieselben wie bei dem Vorkommen von Reckingen, nur wird besonders auf das starke Vorherrschen des Rhomboeders dritter Ordnung $-\frac{1}{2}R_3$ (12 $\bar{3}$ 2) hingewiesen, wie es auch bereits von Websky (s. o.) beobachtet worden war. Seitdem werden Schweizer Vorkommen von Phenakit in der Literatur m. W. nicht mehr genannt.

Erst in diesem Jahre ist ein neuer Fund gemacht worden, und zwar, wie es scheint, am Rhonegletscher, doch war Genaueres über die Fundstelle nicht zu erfahren; sie hat aber so eigenartige Krystallisationen geliefert, daß eine genauere Beschreibung angebracht erscheint.

Vor einigen Monaten erhielt ich von der Firma Dr. Krantz in Bonn eine Anzahl von Krystallen zugeschickt, über deren Natur man im Zweifel war. Der Fund bestand aus zwei Stufen mit aufgewachsenen und einer Anzahl loser Krystalle von verschiedener Ausbildungsweise. Am auffallendsten waren darunter sechs ringsum ausgebildete einfache Rhomboeder, die man zunächst für Kalkspat oder ein dem ähnliches Mineral hätte halten können. Die bedeutende Härte von über 7 zeigte aber von vornherein, daß kein Karbonat vorliegen könne, zudem deutete die Ausbildungsweise der übrigen Krystalle, von denen einige prismatischen Habitus aufweisen mit einer Streifung auf den Prismenflächen parallel der Vertikalachse, auf Phenakit hin, und die krystallographische Untersuchung bestätigte diese Annahme; ebenso auch die Bestimmung des spez. Gewichtes, die $s = 2,965$ ergab. Eine bisher am Phenakit nicht bekannte Ausbildungsweise zeigen die rhomboedrischen Krystalle, die eine Größe von etwas über $\frac{1}{2}$ cm in der Richtung der Nebenachsen erreichen. Durch eingewachsenen Chlorit ist die Farbe graugrün bis schwärzlichgrün, und die Krystalle sind nur durchscheinend oder undurchsichtig. Wohl infolge dieser Verwachsung mit Chlorit sind auch die Flächen nicht glatt, sondern etwas rauh, aber immerhin noch hinreichend glänzend für Messungen mit dem Reflexionsgoniometer. Die

Messungen des Polkantenwinkels des Rhomboeders ergaben von $75^{\circ} 50'$ bis $76^{\circ} 19'$ schwankende Werte, im Mittel $76^{\circ} 3'$. Es liegt darnach das sehr oft beobachtete Rhomboeder der dritten

Ordnung $x = \frac{-\frac{1}{2}R3}{2} (12\bar{3}2)$ vor.

Sehr untergeordnet treten aber noch die Flächen einiger anderen Formen hinzu, und zwar am häufigsten und in verhältnismäßig größter Ausbildung das Grundrhomboeder $r = R (10\bar{1}1)$, das an den Ecken kleine, nach dem Endpunkte der Vertikalachse zu spitzwinkelige Dreiecke bildet, wie es die nachstehenden Figuren 1 und 2 zeigen. Wenn an einem Ende eines Krystalles die Flächen dieses Rhomboeders mit denen

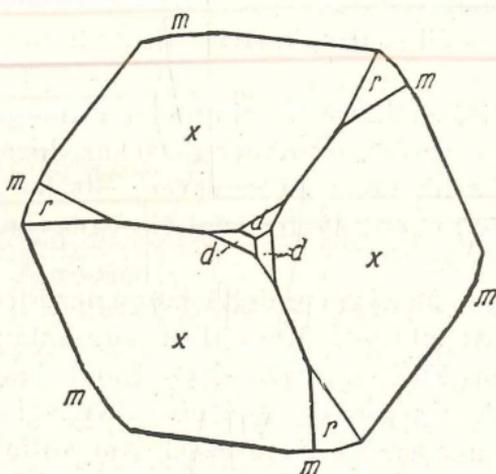


Fig. 1.

von x im Gleichgewicht auftreten, so wird anscheinend eine stumpfe hexagonale Pyramide gebildet. Eine derartige Kombination als Endigung kommt bei den vorliegenden prismatisch ausgebildeten Krystallen häufig vor.

An den Krystallen von einfacher Rhomboederform erscheinen unter den Flächen von $R (10\bar{1}1)$ sehr kleine Flächen des Prismas $M = \infty R (10\bar{1}0)$ (siehe Fig. 2) und an der Spitze des Rhomboeders $\frac{-\frac{1}{2}R3}{2} (12\bar{3}2)$ an einigen dieser Krystalle auch das Rhomboeder $d = -\frac{1}{2}R (01\bar{1}2)$, wie es in Figur 1, gerade Projektion auf die Basis, angedeutet ist.

Die Krystalle, an denen das Prisma $\infty R (10\bar{1}0)$ mit größeren Flächen auftritt, sind teils kurz-, teils langprismatisch und teilweise an beiden Enden der Hauptaxe ausgebildet. Die Prismenflächen sind stets parallel der Vertikalachse stark ge-

streift durch Übergang in vizinale Prismen. Das sonst am Phenakit so häufige Prisma der zweiten Ordnung $\infty P2$ ($11\bar{2}0$) wurde nur selten und mit ganz schmalen Flächen beobachtet.

Sind beide Enden an den Krystallen ausgebildet, so zeigen sie zuweilen eine auffallende Verschiedenheit in der Entwicklung der Formen. In ausgezeichneter Weise tritt das bei einem kleinen kurzprismatischen Krystall hervor, der auf einer kleinen Stufe von Albit mit einer Prismenfläche aufgewachsen ist, so daß beide Enden sehr gut zu sehen sind. Das eine

Ende wird von den drei Flächen des Tritorhomboiders $-\frac{1}{2}R3$ ($12\bar{3}2$) begrenzt, zu denen nur untergeordnet die Flächen von

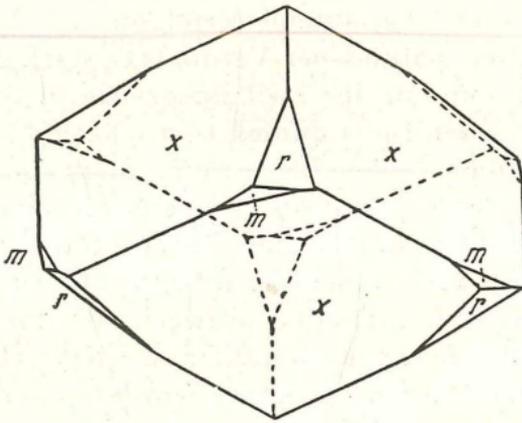


Fig. 2.

$R(10\bar{1}1)$ als kleine Dreiecke hinzutreten, so wie oben bei den rhomboedrischen Krystallen beschrieben, auch zeigen die Flächen die dort angegebene physikalische Beschaffenheit. Das andere Ende des Krystalls wird von einer anscheinend hexagonalen Pyramide begrenzt, deren Flächen glatt und lebhaft glänzend, aber uneben, wie gewellt und geknickt aussehend, ausgebildet sind. An der obersten Spitze treten dazu noch klein die drei Flächen von $-\frac{1}{2}R(01\bar{1}2)$ auf. Die sechsstellige Pyramide ihrerseits wird von den Flächen der beiden Rhomboeder $-\frac{1}{2}R3$

($12\bar{3}2$) und $R(10\bar{1}1)$ gebildet. Aber es hat den Anschein, als läge nicht eine einfache Kombination dieser beiden Formen vor, sondern gleichzeitig auch eine Zwillingdurchwachsung zweier Individuen mit parallelen Vertikalaxen. Die Flächen an der Endigung sind nämlich nicht einheitlich, sondern zeigen alle

eine Knickung, die nach der Spitze zu verläuft, und die dadurch zu erklären ist, daß hier jedesmal die Fläche von x des einen Individuums mit der Fläche r des anderen zusammenstößt und einen flachen einspringenden Winkel bildet. Für diese Annahme spricht auch die Beschaffenheit der Flächen selbst. Die Flächen des Rhomboeders dritter Ordnung x sind immer etwas rau, aber sonst ebenflächig ausgebildet, dagegen die von x lebhaft glänzend, aber etwas wellig, mit einer Wellenaxe, die der Polkante parallel verläuft, so daß jedenfalls die Kombination mit $d = -\frac{1}{2}R(01\bar{1}2)$ diese Beschaffenheit verursacht. Diese Verschiedenheit der Flächen zeigt sich dann auch auf den Endflächen des prismatischen Krystalles, und außerdem läßt sich die Grenze der beiden in Zwillingstellung befindlichen Individuen auch auf den Prismenflächen und zwar zuweilen sehr scharf verlaufend verfolgen. Die Prismenflächen sind, wie erwähnt, parallel der Vertikalaxe stark gestreift. Die Streifung wird nun an der Zwillingsgrenze in ihrem Verlaufe gestört, die des einen Individuums setzt scharf ab, und auf dem zweiten Individuum bilden die Streifen nicht die gerade Fortsetzung; man könnte sagen, es sieht aus wie eine Verwerfung. Das Auffallende ist nun, daß diese Zwillingsdurchwachsung nur an einem Ende des Krystalles auftritt, während das andere Ende die einfache Begrenzung aufweist. Dadurch wird dann der scheinbar hemimorphe Charakter der Krystalle bedingt.

Zur Bestätigung der Formen wurden einige Messungen vorgenommen, die befriedigende Resultate lieferten:

	berechnet ¹⁾	gemessen
$x : r = (3\bar{2}\bar{1}2) : (10\bar{1}1) =$	$27^{\circ} 43' 33''$	$28^{\circ} 2'$
$x : r = (\bar{1}3\bar{2}2) : (10\bar{1}1) =$	$50 \quad 9 \quad 35$	$50 \quad 7$
$x : x = (3\bar{2}\bar{1}2) : (\bar{1}3\bar{2}2) =$	$75 \quad 58 \quad 4$	$76 \quad 10$

Hinsichtlich der Art des Vorkommens ist noch folgendes zu bemerken. Der Phenakit findet sich aufgewachsen auf Klüften des Gneises zusammen mit Adular, Chlorit, Calcit und Eisenglanz, letzterer in der Form der bekannten sogenannten Eisenrosen, deren Verwachsung mit Phenakit besonders charakteristisch und interessant ist, wie ja auch schon früher von Seligmann²⁾ bei dem Vorkommen von Reckingen in Wallis beobachtet wurde.

Auf einer der vorliegenden Stufen ist eine kleine Eisen-

1) C. Vrba, Phenakit von Ober-Neusattel, Groths Zeitschr. f. Kryst. 24, 1895, 121.

2) G. Seligmann l. c.

rose aufgewachsen, deren Kern von einem Phenakitrhomboeder gebildet wird.

Hoffentlich liefert dieser leider zurzeit noch nicht namhaft zu machende neue Fundort noch weiteres Material, das zu einer Ergänzung und Erweiterung dieser Mitteilung Gelegenheit gibt.

Sitzung vom 12. Dezember 1913.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

1. Herr O. Krummacher:

Über den Nachweis der Salzsäure in der Medizin¹⁾.

Die früher allgemein gehegte Meinung, daß es Indikatoren gäbe, die nur auf anorganische Säuren ansprächen, auf organische dagegen nicht, steht mit dem modernen Säurebegriff im Widerspruch. Wie der Vortragende zeigt, handelt es sich dabei immer nur um einen Grad-, nicht um einen Artunterschied.

Auch das namentlich in der klinischen Medizin zum Nachweis der Salzsäure verwandte Günzburger Mittel, Phloroglucin und Vanillin in alkoholischer Lösung, macht von dieser Regel keine Ausnahme: Es ist weder ein Reagens auf Salzsäure, noch auf Mineralsäure überhaupt. Vielmehr tritt die Rotfärbung bei der vorgeschriebenen Temperatur jedesmal ein, wenn der Gehalt an Wasserstoffionen $2 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ beträgt, einerlei, ob man organische oder anorganische Säuren darauf einwirken läßt.

2. Herr Arneth:

Über die Behandlung der Bronchitis und Bronchopneumonie bei Säuglingen und jungen Kindern, speziell mit heißen Bädern²⁾.

Vortragender berichtet zunächst über die Therapie der genannten Erkrankungen mit Prießnitzschen Umschlägen, Stammwickeln, bzw. Bädern mit Übergießungen und diszipliniertem Lagewechsel (Seitenlagen, Bauchlagen), Senfeinwicklungen und Senfbädern sowie über die medikamentöse Therapie.

1) Die ausführlichere Abhandlung erscheint in der Zeitschrift für Biologie, München, R. Oldenbourg.

2) Der Vortrag ist ausführlich erschienen in der Deutschen medizinischen Wochenschrift 1913, Nr. 39.

Bei heruntergekommenen Kindern, speziell Säuglingen, befriedigt aber diese Therapie wenig. Vortragender empfiehlt in solchen Fällen heiße Bäder, evt. mit kühlen Übergießungen am Schlusse und hat dieselben in großem Maßstabe mit ausgezeichnetem Erfolge angewandt. Die Wirkung derselben wird im einzelnen dargelegt und die Technik beschrieben, die wichtig ist. Sie bilden zusammen mit der Schlußübergießung gewissermaßen eine spezifische Therapie der in Rede stehenden Erkrankungen.

3. Herr H. Salkowski:

Über die Eigenschaften und Anwendungen des Permutits.

Eine dem Vortragenden von der „Permutit-Aktiengesellschaft“ in Berlin zugegangene Sendung von Permutit in den verschiedenen Stadien seiner Fabrikation gab zu dem Vortrag sowie zur Vorführung einiger Versuche Anlaß und Gelegenheit.

Unter dem Namen „Permutit“ wird ein künstlich hergestelltes Silikat verstanden, das mit den natürlich vorkommenden „Zeolithen“ in der Zusammensetzung mehr oder minder übereinstimmt. Die Zeolithe sind wasserhaltige Silikate von übrigens ziemlich wechselnder Zusammensetzung. Die meisten sind Alkali-Tonerde-Silikate und Kalk-Tonerde-Silikate. Sie haben die Eigenschaft, ihren Gehalt an Monoxyden bei der Einwirkung von Salzen anderer Basen gegen diese Basen auszutauschen, z. B. Natron gegen Kalk, aber auch umgekehrt Kalk gegen Natron, indem ein zuerst gebildetes Zwischenprodukt bei weiterer Einwirkung der betreffenden Salze nach den Gesetzen der sogenannten Massenwirkung weiter umgewandelt wird. Man hat auf diese Umwandlungsfähigkeit im Erdboden enthaltener Zeolithe die Eigenschaft des Erdbodens zurückführen wollen, die zur Pflanzennahrung geeigneten Salze zurückzuhalten und sie der Auswaschung durch das meteorische Wasser zu entziehen.

Die Permutitgesellschaft stellt den Permutit durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in den geeigneten Mengenverhältnissen (wobei auch Mineralien wie Feldspat und Kaolin, andererseits Soda und Pottasche Verwendung finden) bei 1400 bis 1500° her. Der so erhaltene Glasfluß wird zerkleinert und der Einwirkung von warmem Wasser ausgesetzt, wodurch das Produkt hydratisiert und trübe wird, dann bis auf $\frac{1}{2}$ bis 2 mm Korngröße weiter zerkleinert, mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Alkalicarbonats gewaschen, zentrifugiert und in zentrifugenfeuchtem Zustand in den Handel gebracht.

Eine von der anhängenden Feuchtigkeit durch Trocknen an der Luft und zuletzt in gelinder Wärme (etwa 40°) befreite Probe gab dem Vortragenden bei der durch Aufschließen mit Salzsäure ausgeführten Analyse (der Wassergehalt wurde durch Glühen einer besonderen Probe bestimmt) folgende Zahlen, denen die nach der Formel $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$ (= Natrolith + $3\text{H}_2\text{O}$) berechneten gegenübergestellt sind:

	Gefunden	Berechnet nach $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$
SiO_2	41,27 %	41,57 %
Al_2O_3 1)	22,72	23,48
Na_2O	11,66	} Na_2O 14,25
K_2O	2,91	
CaO	0,82	—
H_2O	20,69	20,70
	<u>100,07</u>	<u>100,00</u>

Wie man sieht, hat der untersuchte Permutit sehr annähernd die Zusammensetzung eines der häufigeren Zeolithe, des Natroliths $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ (= Na_2O , Al_2O_3 , 3SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$) zuzüglich 3 Mol. H_2O . Die Abweichungen von den berechneten Zahlen sind wesentlich bedingt durch den Gehalt von Kali und etwas Kalk neben Natron im Permutit. Es sei gestattet, hier zu erwähnen, daß zur Bestimmung des Kalis die sehr bequeme und genaue Methode von Adie und Wood²⁾ benutzt wurde, nach welcher das Kali als Kaliumnatriumkobaltinitrit $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + \text{H}_2\text{O}$ abgeschieden wird.

Der Permutit ist zu zahlreichen Zwecken angewendet bzw. vorgeschlagen worden, insbesondere zur Enthärtung des Wassers; zur Befreiung desselben von Eisen und Mangan, zur Gewinnung von Silber und Gold aus äußerst verdünnten Lösungen, zur besseren Verwertung der Zuckerrübenmelasse u. a. Bei der Kürze der Zeit konnte nur eine Anwendung, die zu den wichtigsten gehört, nämlich die Enthärtung des Wassers näher besprochen werden. Nachdem gezeigt war, daß Lösungen von Calcium- und Magnesiumsalzen in Seifenlösungen einen Niederschlag der unlöslichen Calcium- bzw. Magnesiumseife erzeugen und daß somit beim Waschen mit hartem, d. h. reichlich Ca- und Mg-Salze enthaltendem Wasser ein Teil der angewendeten Seife niedergeschlagen und verloren

1) + Spur Eisenoxyd.

2) Chem. Soc. Journal 77, 1076. Die deutschen Referate enthalten Fehler.

wird, folgte die Demonstration der altbekannten Methode zur Härtebestimmung im Wasser mittels einer Seifenlösung von bekanntem Wirkungswert. Das städtische Leitungswasser (das im Laufe der Jahre an Härte zugenommen hat) ergab dabei einen Gehalt von 13,5 „deutschen Härtegraden“, d. h. von 13,5 Teilen Kalk resp. Magnesia in 100000 Teilen Wasser. Nachdem dasselbe Wasser ziemlich schnell durch eine 25 cm hohe Schicht von Permutit gelaufen war, zeigte es keine merkliche Härte mehr, indem 100 ccm dieses Wassers schon mit einem Kubikzentimeter Seifenlösung durchgeschüttelt einen bleibenden Schaum gaben, während vor der Enthärtung 50 ccm Wasser, mit destilliertem auf 100 verdünnt, hierzu 26 ccm verbraucht hatten (aus dieser Zahl ist obiger Härtegrad berechnet).

Selbstverständlich verliert der Permutit mit fortschreitender Ersetzung seines Alkaligehaltes durch Kalk und Magnesia seine enthärtende Wirkung und würde somit unbrauchbar werden, wenn es nicht ein Mittel gäbe, ihn wieder wirksam zu machen. Dies besteht darin, daß man die erschöpfte Masse eine Zeitlang (etwa über Nacht) mit einer konzentrierten Kochsalzlösung stehen läßt; der aufgenommene Kalk wird dann wieder durch Natron ersetzt und nach dem Waschen mit Kochsalzlösung, dem eine Durchspülung mit reinem Wasser folgt, hat der Permutit seine ursprüngliche Wirksamkeit wiedererlangt. Die Wirksamkeit des Permutits zur Enthärtung des Kesselspeisewassers zwecks Verminderung des Kesselsteins ist bereits in zahlreichen wirtschaftlichen Anlagen erprobt.

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß die Enthärtung des Kesselspeisewassers durch Permutit vielleicht doch nicht ganz unbedenklich sei wegen der erheblichen dadurch in das Wasser hineingelangenden Mengen Alkali. In der Tat hat eine nachträgliche Anfrage bei der Permutit-Gesellschaft ergeben, daß größere Mengen von Alkalicarbonaten im Wasser auf Armaturen aus minderwertigem Rotguß mit mehr als 3% Zink nachteilig wirken; es sei dies aber keine besondere Eigentümlichkeit des Permutitverfahrens, sondern gelte in gleicher Weise für jede Wasserreinigung, insbesondere das Kalk-Soda-Verfahren (vgl. E. E. Basch, Chemikerzeitung 1905, S. 1878). Die Kesselbleche würden von dem Alkaligehalt des Wassers im allgemeinen günstig beeinflusst.

Jahresbericht.

Mitgliederzahl: Anfang 1913 = 89, davon 9 außerordentliche,
Anfang 1914 = 93, davon 11 außerordentliche.

Mit dem Beginne des Jahres 1914 trat die Medizinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft in Münster i. W. mit dem Naturhistorischen Verein der Preußischen Rheinlande und Westfalens zu Bonn nach § 8 bis 13 von dessen Satzung in das Verhältnis eines Verbandsvereins. Jedoch soll § 11 dieser Satzung insofern nicht maßgebend sein, als der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft das Recht eingeräumt wird, auch wenn ihre Mitgliederzahl weniger als 100 beträgt, sich im Kuratorium des Naturhistorischen Vereins durch eines ihrer Vorstandsmitglieder vertreten zu lassen.

Es wurden im Jahre 1913 in 6 Sitzungen 15 Vorträge gehalten, und zwar von den Herren: Arneth, Busz, Jakobfeuerborn, Krummacher (2mal), Ley, Rosemann, Rump, Salkowski, Simon, Stempell (2mal), Thiel (2mal), Thiemann.

Mitgliederverzeichnis

der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W.

am 31. Dezember 1913.

Vorstand.

Vorsitzender: Busz, Professor Dr., Heerdestr. 16.
 Stellvertretender Vorsitzender: Salkowski, Geh. Regierungsrat,
 Professor Dr., Johannisstr. 7.
 Schriftführer: A. Thienemann, Dr., Privatdozent, Langenstr. 28.
 Schatzmeister: Besserer, Dr. med., Vorsteher des kgl. Medicinaluntersuchungsamtes, Kronprinzenstr.

Mitglieder.

Apffelstaedt Zahnarzt, Ludgeristr. 77/78, o.¹⁾.
 Arneth, Prof. Dr., Piusallee 13, o.
 Baldus, Zahnarzt, Piusallee 11, o.
 Ballowitz, Prof. Dr., Neubrückenstr. 21, o.
 Baumann, Dr. phil., Landwirtsch. Vers.-Station, a.¹⁾.
 Bäumer, Geh. Sanitätsrat, Hammerstr. o.
 Becher, Dr. med., Hüfferstiftung, o.
 Besserer, Dr. med., Gertrudenstr. 7, o.
 Birrenbach, Dr. med., Ludgeristr. 22, o.
 Bömer, Prof. Dr., Südstr. 74, o.
 Breitfeld, Prof. Dr., Engelstr. 4, o.
 Brodersen, Dr., Privatdozent, Nordstr. 4, o.
 Buß, Dr. med., Herwarthstr. 8, o.
 Bussenius, Dr. med., Oberstabsarzt, Hüfferstr. 6, o.
 Busz, Prof. Dr., Heerdestr. 16, o.
 Correns, Prof. Dr., Gertrudenstr. 33, o.
 Davids, Dr. med., Salzstr. 52, o.
 Diedrichs, Kreistierarzt, Frie-Vendstr. 15, o.
 Dinslage, Dr. phil., Chemiker, Blücherstr. 9, a.
 Erhard, Dr., Privatdozent, Melcherstr. 23, o.
 Fahrenholz, Dr., Nordplatz 3, o.
 Farwick, Sanitätsrat, Kinderhäuserstr. 65, o.
 Fischer, Oberstabsarzt a. D., Windhorststr. 17, o.
 Förster, Oberingenieur, Südstr. 8, o.
 Gerland, Dr., Ökonomierat, Rudolfstr. 3, o.
 Gescher, von, Dr., Geh. Oberregierungsrat, Mauritzheide, o.
 Goepper, Dr. med., Spickerhof 6/7, o.
 Gördes, Dr. med., Sanitätsrat, Engelstr. 8, o.
 Greve, Dr. med., Verspol 10, o.
 Großfeld, Dr., Landwirtsch. Vers.-Station, a.
 Hasenbäumer, Dr., Chemiker, Landwirtsch. Vers.-Station, o.

1) o. = ordentliches, a. = außerordentliches Mitglied.

- Heilbronn, Dr., Botanisches Institut, a.
 Heuveldop, Dr. med., Cördeplatz 2, o.
 Hittorf, Geh. Regierungsrat, Langenstr. 11, o.
 Hühn, Dr. phil., Landwirtsch. Vers.-Station, a.
 Jakobfeuerborn, Dr., Kanalstr. 34, o.
 Jacobi, Prof. Dr., Burchhardstr. 20, o.
 Kajüter, Sanitätsrat, Schützenstr. 3, o.
 Kaßner, Prof. Dr., Nordstr. 39, o.
 Killing, Geh. Regierungsrat, Gartenstr. 63, o.
 Koch, Dr., Hüfferstr. 22, o.
 König, Geh. Regierungsrat, Südstr. 70, o.
 Konen, Prof. Dr., Bohlweg 50, o.
 Kopp, Dr. phil., Landwirtsch. Vers.-Station, o.
 Kotthoff, Dr., phil., Landwirtsch. Vers.-Station, a.
 Krummacher, Prof. Dr., Warendorferstr. 76, o.
 Kuhlmann, Dr. med., Bahnhofstr. 51, o.
 Lachmund, Dr. med., Kinderhäuserstr. 65, o.
 Leineweber, Sanitätsrat, Hansaring 9, o.
 Leppelmann, Dr. med., Hammerstr. 40, o.
 Lewin, Oberstabsveterinär, Dodostr. 7, o.
 Ley, Prof. Dr., Schulstr. 17, o.
 Matt, Zahnarzt, Breul, o.
 Meinardus, Prof. Dr., Heerdestr. 28, o.
 Nettessheim, Apotheker, Rothenburg 50, a.
 Plange, Sanitätsrat, Friedrichstr. 2, o.
 Plenge, Zahnarzt, Klosterstr. 12, o.
 Poelmann, Oberlehrer, Langenstr. 37, o.
 Prinz von Ratibor und Corvey, Oberpräsident, Durchlaucht,
 Schloß, o.
 Rammstedt, Prof. Dr., Kreuztor 8, o.
 Recken, Dr. med., Brockhoffstr. 8, o.
 Rosemann, Prof. Dr., Raesfelderstr. 26, o.
 Rosenberg, Dr. med., Vossgasse 12, o.
 Rosenfeld, Prof. Dr., Gertrudenstr. 9, o.
 Rump, Dr., Landwirtsch. Vers.-Station, o.
 Salkowski, Geh. Regierungsrat, Johannisstr. 7, o.
 Schlautmann, Kreisarzt, Medizinalrat, Ludgeriplatz 2, o.
 Schmelzer, Oberlehrer, Augustastr. 63, o.
 Schmidt, Prof. Dr., Gertrudenstr. 12, o.
 Schnütgen jun. Dr. med., Windhorststr. 17, o.
 Scholl, Dr. phil., Landwirtsch. Vers.-Station, o.
 Schulte, Dr. med., Bahnhofstr. 50, o.
 Schultz, Dr. phil., Ingenieur, Ägidiistr. 48, o.
 Seidel, Zahnarzt, Ludgeristr. 72, a.
 Spieckermann, Prof., Dr. phil., Landwirtsch. Vers.-Station, o.
 Stempell, Prof. Dr., Gertrudenstr. 31, o.
 Sutthoff, Dr. phil., Chemiker, Burgstr. 29, o.
 Tecklenburg, Dr. med., Ludgeristr., a.
 Theben, Dr. med., Wolbeckerstr. 17, o.
 Thiel, Prof. Dr., Marburg, Weißenburgerstr. 36, o.
 Thiele, Dr. med. Generalarzt, Steinfurterstr. 13, o.
 Thienemann, Dr. phil., Privatdozent, Langenstr. 28, o.
 Thomsen, Prof. Dr., Abschnittstr. 24, o.
 Többen, Dr. med., Friedrichstr. 3, o.
 Tobler, Prof. Dr., Langenstr. 17, o.

Vasmer, Apotheker, Salzstr. 58, a.
Viebahn, Dr. Geh. Oberregierungsrat, Königstr. 46, o.
Wangemann, Prof. Dr., Oberlehrer, Nordstr. 30, o.
Wegner, Prof. Dr., Pferdegasse 6, o.
Wegner, Dr., Oberlehrer, Kleimannstr. 7,
Weingarten, Dr. med., Klosterstr. 91, o.
Wesener, Dr., Apotheker, Ludgeriplatz, a.
Westhoff, Dr. med., Bahnhofstr. 10, o.

Berichtigung.

Seite 9 Zeile 16 von oben, statt Zeit lies Temperatur.
