Das sollen die ältesten Formen sein, die Mehrzahl der Angiospermen mit 2 Archegonien (eins mit Eizelle, ein antipodiales) wären aus diesen entstanden, und durch weitergehende Reduktion ergäben sich die wenigen bekannten Fälle, wo der Embryosack es nur zu vier Kernen bringt, also nur ein Archegon besitzt. Ueber diese Reduktion hinaus kann es nicht gehen, ohne die sexuelle Fortpflanzung der Art in Frage zu stellen. E. K.

Ueber die Verwendung biologischer Methoden in der analytischen Chemie.

von Dr. Philipp BADEN, Luxemburg.

I. Historischer Ueberblick über die Entwickelung der analytischen Chemie.[1])

M. H.! Die Körper, welche die Natur und die Industrie uns darbieten, bestehen sehr selten nur aus einem Grundstoffe. Gewöhnlich sind sie aus mehreren Stoffen zusammengesetzt, entweder eine chemische Verbindung oder ein bloßes Gemenge darstellend. Nun kommt es recht häufig vor, daß wir, sei es aus wissenschaftlichen, sei es aus praktischen Gründen, über die Zusammensetzung einer Substanz orientiert sein wollen, oder, daß wir Aufschluß darüber wünschen, ob sie diesen oder jenen uns bereits bekannten Bestandteil enthalte oder nicht. Dann müssen wir an die analytische Chemie appellieren und zwar an deren eine Abteilung, die qualitative Analyse. Sie lehrt uns die zusammengesetzten Körper in ihre Bestandteile zu zerlegen und letztere ihrer Art nach zu bestimmen. Die andere Abteilung der analytischen Chemie, die quantitative Analyse, hat lediglich die Aufgabe, uns über die prozentuale Zusammensetzung der Körper aufzuklären, und die Menge ihrer Bestandteile zu ermitteln.

Die Uranfänge der analytischen Chemie dürften kaum weiter als bis in das Mittelalter zurückreichen. Zwar gibt bereits Dioskorides um die Mitte des ersten Jahrhunderts n. Ch. in seiner „Materia Medica“ einen chemischen Prozeß an, um das Quecksilber aus dem Zinnober zu gewinnen. Es scheint jedoch, daß man damals der technischen Gewinnung des Quecksilbers weit mehr Interesse entgegengebracht hat

[1]) Vortrag gehalten in der Monatsversammlung der Gesellschaft Luxemburger Naturfreunde am 17. Januar 1909.

als der Erforschung der Zusammensetzung des Zinnobers. Ueberdies herrschten im Zeitalter des Dioskorides und auch noch in den folgenden Jahrhunderten so verworrene Ansichten über die chemischen Vorgänge und über die Konstitution der Körper, daß an eine nutzbringende Erschließung des großen analytisch-chemischen Gebietes gar nicht gedacht werden konnte. Sichere Andeutungen über die qualitative Analyse finden wir erst bei dem Alchimisten Basilius Valentinus in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts. Er hat verschiedene Methoden zur Trennung von Metallen angegeben und dieselben auch praktisch angewendet. So hat er nachgewiesen, daß im Zinn Eisen enthalten sei. Auch das ungarische Eisen und das ungarische Silber hat er chemisch untersucht. In ersterem wies er Kupfer, in letzterem Gold nach. Ferner war es ihm bekannt, daß Kupfer durch blankes Eisen gefällt wird, eine Reaktion, welche wir heute noch häufig in der qualitativen Analyse zum Nachweis des Kupfers anwenden. Der Auffassung seines Zeitalters entsprechend, erblickte jedoch Valentinus in dem Vorgange lediglich eine Metallverwandlung.

In dem auf das alchimiste folgenden, iatrochemischen Zeitalter beschäftigte man sich ebenfalls noch wenig mit analytischer Chemie. Wenngleich Otto Tachenius, der um die Mitte des 17. Jahrhunderts gelebt, gewisse Reaktionen zum Nachweis verschiedener Substanzen zu verwerten verstand und auch bereits die bei der Ueberführung von Blei in Mennige stattfindende Gewichtszunahme richtig beobachtet hatte, so hatten doch die Iatrochemiker zu wenig Interesse an der Frage nach der Elementarzusammensetzung der Körper, um sich viel mit analytischer Chemie abzugeben. Man betrachtete damals die Chemie lediglich als eine Hilfswissenschaft der Medizin. Es ist nun nicht zu leugnen, daß dieses Zusammenarbeiten der Chemie mit der Medizin in mancher Beziehung für erstere von Vorteil war. Eine freie Entwickelung und nutzbringende Förderung erfuhr jedoch erst die Chemie in der nächsten Periode, dem Zeitalter der „phlogistischen Chemie".

In dieser Periode finden wir die Chemie als einen selbständigen Zweig der Naturwissenschaften. Erst jetzt beginnt sie sich frei zu entfalten, und da die Chemiker dieser Epoche der Zusammensetzung und Zerlegung der Körper weit mehr Interesse entgegenbrachten als ihre Vorgänger, die Iatrochemiker, so machte auch die analytische Chemie in dieser Periode bedeutende Fortschritte. Robert Boyle

(1627—1691), dem wir das noch heute gültige Gesetz über das einfache Verhältnis zwischen dem Druck und dem Volumen der Gase verdanken, beschäftigte sich mit der chemischen Analyse. Ebenso Friedrich Hoffmann (1660—1742). Auch schien man sich damals schon des großen Wertes der chemischen Analyse für die Technik und Industrie bewußt zu sein, denn bereits im Jahre 1686 ließ König Karl XI. von Schweden ein chemisches Laboratorium einrichten, in welchem der Wert von Naturprodukten ermittelt wurde.

In diese Periode fällt auch der erste Hinweis auf die charakteristischen Färbungen, welche viele Substanzen der Flamme verleihen. So gibt Strontium und seine Verbindungen eine rote Flamme, Kupfer eine blaugrüne, Kali eine violette, Natron eine gelbe etc. Die von Marggraf (1709—1782) festgestellte Flammenreaktion des Natriums bildete die Basis zu der später von Bergelius, Hausmann und Bunsen weiter ausgebauten chemischen Analyse auf trockenem Wege, eine Methode, welche auch heute noch recht häufig mit vielem Erfolg bei der qualitativen Untersuchung anoganischer Körper angewandt wird; teils als selbständige Untersuchungsmethode, teils als orientierende Vorprüfung oder auch zur Identifizierung der auf nassem Wege abgeschiedenen Bestandteile einer Substanz.

Um dieselbe Zeit gelang es Duhamel de Monceau (1700—1781) den Nachweis von der Verschiedenheit des Kalis und des Natrons zu erbringen und Cavendish (1731—1810) führte zum ersten Male die Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, durch.

Hier sei auch noch der schwedische Chemiker Torbern Bergmann erwähnt, welcher sich bedeutende Verdienste um die Chemie erworben hat. Durch systematische Bearbeitung erweiterte er das damals noch ziemlich beschränkte Gebiet der Analyse. In seinen Verwandtschaftstafeln dürften wir wohl den ersten systematischen Gang für die analytischen Untersuchungen auf trockenem und nassem Wege besitzen. Auch war er der Erste, welcher die Mineralwässer einer genauen chemischen Untersuchung unterzog, nach Methoden, welche von unseren modernen sehr wenig abweichen.

In der nun anbrechenden Aera Lavoisiers wurde neben dem weiteren Ausbau der qualitativen Analyse auch die quantitative inauguriert. Schon Torbern Bergmann

hatte gelegentlich seiner qualitativen Mineralwasseruntersuchungen den Versuch gemacht, auch die quantitativen Verhältnisse zu ermitteln. Der eigentliche Begründer der quantitativen Analyse aber wurde erst Lavoisier (1743—1794). Seine bahnbrechenden Arbeiten auf chemischem Gebiete sind ein unauslöschliches Ruhmesblatt in der Geschichte der Chemie geworden. Ihm gebührt das Verdienst, die Wage in der Experimentalchemie eingeführt und so den Grund zu der quantitativen Analyse gelegt zu haben. Ganz abgesehen davon, daß es ihm gelang, durch seine, mittelst genauer Wägungen kontrollierten Versuche den bis dahin herrschenden Anschauungen der phlogistischen Chemiker den Todesstoß zu versetzen und damit das Samenkorn zu pflanzen, aus welchem die chemische Wissenschaft zu einem mächtigen, weitverzweigten Baume herangewachsen ist.

Von den Zeitgenossen Lavoisiers waren vor allem Klaproth (1743—1817) in erfolgreicher Weise analytisch tätig. Auf dem von Bergmann gelegten Grunde weiterarbeitend, hat er die damaligen Kenntnisse der chemischen Analyse wesentlich ergänzt und gefördert. Auch Gay-Lussac' (1778—1850) verdanken wir manche Neuerung auf analytisch-chemischem Gebiete. Anlehnend an die Versuche von Descroizilles arbeitete er im Jahre 1824 eine titrimetrische Chlorbestimmung aus, welcher im Jahre 1828 die Alkalimetrie und im Jahre 1832 die massanalytische Silberbestimmung folgte.

Die so begründete Massanalyse wurde später von Bunsen, Mohr und Volhard ergänzt und durch neue Methoden bereichert. Vornehmlich war es Bunsen, welcher durch seine Arbeiten über Jodometrie (1853) den Nachweis erbrachte, daß man mit den weit expeditiveren massanalytischen Methoden eine ebenso grosse Genauigkeit erzielt, wie mit den gewichtsanalytischen. Er trug so dazu bei, daß letztere den ersteren als völlig ebenbürtig zur Seite gestellt wurden.

Die Entdeckungen Galvani's und Volta's begannen ebenfalls um diese Zeit bereits Früchte zu tragen. In das Jahr 1800 fällt die Beobachtung Nicholson's und Carlisle's von der elektrolytischen Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom. An die Entdeckung der Elektrolyse des Wassers schloß sich jene der wässerigen Alkalilösungen durch Davy und Berzelius an.

Etwas früher, im Jahre 1788, hatte bereits der englische Militärarzt Blagden beobachtet, daß der Gefrier-

punkt einer Lösung niedriger ist als der des Lösungsmittels. Diese Beobachtung Blagden's war die Grundlage, auf welcher später (1882) Raoult und Beckmann die heute so häufig angewandten Methoden zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ausarbeiteten. Auf diese Weise begannen auch die Forschungsergebnisse der Physik der analytischen Chemie zu Gute zu kommen.

An dieser Stelle müssen wir auch der Entdeckung Biot's (1815) über die Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch Rohrzucker gedenken. Sie war für die späteren zuckerchemischen Untersuchungen von unschätzbarem Werte.

Mit Liebig (1803—1873) treten wir in ein neues entwickelungsgeschichtliches Zeitalter ein, in das Zeitalter der Entwickelung der organischen Chemie.

Als Charakteristikum dieses Zeitalters wollen wir erwähnen, daß in dieser Periode die organische Chemie, die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, zu einer ungeahnten Blüte emporgetrieben wurde. Gleich in den Anfang dieses Zeitalters (1828) fällt die epochemachende Synthese des Harnstoffes aus Kaliumcyanat und Ammoniumchlorid durch Wöhler (1800—1882). Bis dahin hatte man, von der Annahme ausgehend, daß zur Bildung eines organischen Körpers eine besondere Kraft, die Lebenskraft — vis vitalis — nötig sei, die organischen und anorganischen Körper scharf von einander getrennt. Durch die obenerwähnte Synthese Wöhlers wurde jedoch diese Ansicht widerlegt. Für die weitere Entwickelung der organischen Chemie aber hatte die Wöhler'sche Harnstoffdarstellung eine überaus große Bedeutung.

Auf den von ihm betretenen Pfaden weiterschreitend, ging man zu der systematischen Darstellung von Naturprodukten über. Synthese folgte auf Synthese, die Zahl der organischen Verbindungen wuchs ins Unermeßliche, und heute ist man nicht aus wissenschaftlichen, sondern aus Zweckmässigkeitsgründen gezwungen, die ehemalige Einteilung der Chemie in anorganische und in organische, voll und ganz aufrecht zu erhalten.

Doch dieser gewaltige Aufschwung der synthetischen organischen Chemie hatte nicht etwa eine Vernachlässigung und einen Stillstand in der Entwickelung ihres Antipoden, der analytischen Chemie, zur Folge. Im Gegenteil: mehr denn je war man von dem großen Nutzen überzeugt, den die weitere intensive Bearbeitung der analytisch-chemischen

Fragen nicht bloß der reinen Chemie, sondern auch der Industrie und Technik, dem Ackerbau und der Viehzucht und nicht zum mindesten dem Menschen selbst und dessen Bedürfnissen bringen mußte, und so wurden auch in diesem Zeitalter unsere analytisch-chemischen Kenntnisse immer mehr erweitert.

Liebig selbst war auf analytischem Gebiete mit vielem Erfolg tätig. Ihm verdanken wir eine ganze Reihe wertvoller analytischer Methoden. Die von ihm inaugurierte klassische Methode der Elementaranalyse organischer Verbindungen dürfte, abgesehen von einigen Modifikationen, welche jedoch weit mehr die Apparate, als die Methode selbst treffen, auch heute noch in den meisten organischen Laboratorien angewandt werden. Auch die physiologische Chemie verdankt ihm eine noch jetzt sehr oft gebrauchte Methode zur Bestimmung des Harnstoffes. Auch Liebig's Zeitgenossen, Wöhler, Dumas, Bunsen u. a. m. haben in reichem Maße an der Ausbildung der analytischen Chemie mitgeholfen und uns eine stattliche Reihe nützlicher Methoden hinterlassen. Wenn man bedenkt, mit welchen unzulänglichen Hilfsmitteln, im Vergleich zu heute, die damaligen Chemiker zu arbeiten gezwungen waren, so weiß man nicht, was man mehr bewundern soll, das Talent und die Geschicklichkeit jener Forscher oder deren Ausdauer, welche ihnen alle technischen Schwierigkeiten überwinden half.

Auch in diesem Zeitabschnitt blieben die Errungenschaften der Physiker nicht unberücksichtigt.

Die elektrolytischen Methoden, welche, wie schon erwähnt, bereits Eingang in die analytische Chemie gefunden hatten, wurden verbessert und neue kamen hinzu. So arbeitete im Jahre 1867 Lukow, infolge eines Preisausschreibens der Mansfelder Kupferwerke, ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers aus, das heute noch in metallurgischen Laboratorien Verwendung findet. Ferner haben Bunsen und Kirchhoff, gestützt auf die Arbeiten Herschels, Swans, Talbots, Frauenhofers u. a. m., die analytische Chemie mit ihren spektralanalytischen Untersuchungsmethoden beschenkt. Methoden, welche nicht bloß für die organische Chemie, sondern auch für die physiologische und die gerichtliche Chemie von ganz hervorragender Bedeutung geworden sind.

Aber nicht bloß Liebig's Zeitgenossen, auch dessen zahlreiche Schüler haben sich um die weitere Ausbildung der analytischen Chemie sehr viele Verdienste erworben.

Unter ihnen verdient jedoch besonders Remigius Fresenius, der nachmalige Professor der Chemie in Wiesbaden, Erwähnung. Mit seltenen Geistesgaben ausgestattet, hat er mit bewundernswerter Energie an dem weiteren Ausbau der chemischen Analyse gearbeitet. Seine Verdienste liegen besonders auf dem Gebiete der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel und der gerichtlichen Chemie, für welche er eine ganze Reihe brauchbarer Methoden ausgearbeitet hat.

Bis an sein Lebensende beschäftigte er sich mit der ihm liebgewordenen Wissenschaft. Die Entwickelung der qualitativen chemischen Analyse der anorganischen Körper wurde unter seiner Mitwirkung so ziemlich abgeschlossen; der von ihm herausgegebene „Gang der chemischen Analyse" hat auch heute noch seine volle Gültigkeit und, was noch mehr ist, er ist bis heute noch durch keinen besseren ersetzt worden.

Wenn nun auch in der qualitativen Analyse anorganischer Körper, abgesehen von einigen neuen Reaktionen für die inzwischen entdeckten Elemente und einiger Modifikationen bereits bekannter Methoden, in chemischer Beziehung keine besonders erwähnenswerten Errungenschaften zu verzeichnen sind, so will damit keineswegs gesagt sein, daß das analytisch-chemische Arbeitsgebiet nunmehr brach gelegen habe. Das ist nicht der Fall. Der große Wert, den die analytische Chemie nicht bloß in wissenschaftlicher, sondern auch in praktischer Hinsicht hat, war voll und ganz erkannt. Immer häufiger wurden ihre Dienste in Anspruch genommen und mit den gesteigerten Bedürfnissen hielt auch ihre Weiterentwickelung Schritt.

So erfährt noch heute die chemische Analyse eine fortdauernde erfolgreiche Bearbeitung. Bereits bekannte Methoden werden verbessert oder erweitert, neue kommen hinzu, und auf jede Weise suchen die Analytiker den immer größeren Anforderungen gerecht zu werden, welche die Industrie und Technik, die Pharmazie und Medizin, die Nahrungsmittelchemie und die gerichtliche Chemie an sie stellen.

Bei der Ausarbeitung der neuen Methoden wurden vor allen Dingen unsere bedeutend erweiterten Kenntnisse in der reinen Chemie, sowohl der organischen wie der anorganischen, berücksichtigt. Auch die Physik wurde ständig herangezogen. So baute Pulverich (1890) auf den Theorien von der Berechnung des Lichtes seine refraktometrischen Methoden auf, welche vor allen Dingen heute bei der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel eine so große Rolle

spielen. In demselben Jahrzehnt (1898) veröffentlichten Kohlrausch und Holborn ihre Methoden zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Wie wir gesehen haben, schöpfte die analytische Chemie bis dahin aus den reichen Ergebnissen der Chemie und der Physik. Mit der Zeit zog man jedoch auch die Forschungsergebnisse anderer Zweige der Naturwissenschaften heran und stellte sie in den Dienst der chemischen Analyse.

In den letzten Jahren hat vornehmlich die Bakteriologie und die sich daran anschließende Fermentforschung einen ganz neuen Grund zum Aufbau analytischer Methoden geliefert. Auf ihm entstanden die sogenannten biologischen Methoden, welche nicht bloß manche Lücken in der chemischen Analyse ausfüllen helfen, sondern auch häufig mit Erfolg die bisher angewandten Methoden ersetzen können. Auf sie wollen wir in Folgendem näher eingehen.

Sur les
Formes végétales aberrantes et leur fixation.

(Notes bibliographiques.)

L. Blaringhem. — **Mutation et Traumatismes.** (F. Alcan, édit., Paris, 1908).

Le temps n'est pas encore éloigné où les botanistes descripteurs, voire même les simples collecteurs botaniques, recherchaient de préférence les échantillons ne présentant aucune déformation spéciale comme pour vouloir conserver l'espèce type idéale (?) On ne dédaigne plus aujourd'hui de récolter les individus monstrueux que leur port inaccoutumé désigne à l'attention et qui restent un sujet d'étude aussi productif que passionnant.

C'est de l'examen attentif de tels exemplaires végétaux qu'est née la théorie désormais classique de la *mutation*, élaborée par Hugo de Vries, le savant Professeur d'Amsterdam. Dès 1886, de Vries avait remarqué à Hilversum (près Amsterdam) les nombreuses formes monstrueuses et aberrantes que présentaient les sujets d'un champ d'*Onothera Lamarckiana*; il en entreprit la culture en grand et réussit à obtenir notamment les espèces nouvelles: *O. rubrinervis* et *O. nanella*. En 1900—1903, l'expérimentateur fixait ses idées en désignant sous le nom de mutation: „la production subite et sans transitions, de formes nouvelles et parfaitement stables dans les lignées pures d'espèces végétales bien définies."