Erhitzt man eine Spur dieses Körpers mit konzentrierter H_2SO_4 , bis letztere anfängt abzurauen, bringt von der Flüssigkeit einen Tropfen in ein Reagenzglas mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett. Genau dieselbe Reaktion giebt auch das Emodin aus Barbadosaloë, so dass wir also berechtigt sind anzunehmen, dass auch in der Ugandaaloë Aloëmodin vorkommt. Dass so viel Emodin sich gebildet hatte, und dass kein Aloin sich aus der Lösung gewinnen liess, berechtigt wohl zu der Annahme, dass das Aloin bei dem langen Stehen in Emodin übergeführt wurde.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität
Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

43. Experimental-Untersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen.

Von A. Tschirch und E. Faber.

(Eingegangen den 20. III. 1901.)

Da die Frage nach der Entstehung des Harzflusses bei den Coniferen unserer Wälder noch ungelöst ist, so haben wir es im Folgenden unternommen der Lösung derselben näher zu treten.

H. Mayr¹⁾ publizierte eine sehr eingehende Arbeit über die Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Da er aber nur die normalen Verhältnisse berücksichtigt, so kam diese Arbeit für uns nur insofern in Betracht, als wir auch die normalen Verhältnisse zum Vergleich heranzogen. In einer weiteren Arbeit²⁾ bespricht derselbe Autor das Vorkommen von abnormen Harzbehältern bei den Coniferen.

„Abnorm kann“ — sagt er — „sowohl die Zahl der Harzgänge als das Auftreten von Harzgängen überhaupt sein. Eine abnorme Zahl von Harzgängen findet sich bei allen Harzgänge führenden Nadelhölzern in gewissen Jahren. Während z. B. ein Jahrring sehr arm daran ist, führt ein anderer wiederum dieselben in überreicher Zahl. Ja es giebt Querschnitte in denen bei einem Jahrringe die Harzgänge so enge aneinander liegen, dass nur

¹⁾ H. Mayr, Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Bot. Zentralblatt Bd. XX, 1884.

²⁾ H. Mayr, Das Harz der Nadelhölzer, Berlin 1894, S. 38.

Markstrahlen als Trennung erscheinen Eine Erklärung dafür, was die abnorme Zahl von Harzgängen hervorruft, kann ich nicht geben. Abnorm kann ferner das Auftreten von Harzgängen überhaupt sein, selbstredend nur bei solchen Holzarten, denen für gewöhnlich Harzgänge fehlen, also bei Tannen und Tsugen. Solche Harzgänge sind kürzer als die normalen anderer Holzarten, aber von gleichem Bau wie diese. Vielen Querschnitten mehr als hundertjähriger Tannen und Tsugen fehlt jeglicher Harzgang, andere Bäume besitzen mehrmals in ihrem Leben Jahrringe mit abnormen Harzgängen. Was den Anstoss zur Bildung abnormer Harzmengen giebt, so dass die Ausscheidung bezw. Isolierung durch Kanäle nötig erscheint, ist noch unbekannt.“

Frank¹⁾ erwähnt, dass nach Verwundungen Harzbehälter in grosser Zahl gebildet werden, deren Entstehung noch nicht verfolgt wurde.

P. Nottberg²⁾ konstatiert die Bildung von pathologischen Harzgängen in grosser Zahl als regelmässige Begleiterscheinung bei Verwundungen einiger Abietineen. (Vergl. auch Tschirch und Nottberg, Archiv d. Pharm. 1897, Heft 4.)

Im Laufe seiner Arbeit spricht er wiederholt die Ansicht aus dass auch die Rinde sich an der Entstehung des Harzflusses und der Bildung von Harzdrusen beteiligen könne. Da aber die Erforschung dieser Verhältnisse nicht zu seiner Aufgabe gehörte, so ist er nicht weiter darauf eingegangen. Hier knüpft unsere Arbeit an.

Es sind vor allen Dingen zwei Fragen zu beantworten:

1. Woher stammen die grossen Mengen Harzbalsam, welche bei Coniferen aus Wunden an Zweigen und Stämmen ausströmen?

2. Welche Rolle spielt die Rinde bei dieser Harzproduktion? Nach den Untersuchungen von Tschirch und Nottberg³⁾ wird die Entstehung einer Harzgalle stets vom Cambium aus eingeleitet, indem an Stelle der normalen Tracheiden zartwandiges pathologisches Parenchym angelegt wird.

Weiter nach aussen folgen gleichfalls parenchymatische Elemente, aber ihre Membranen sind allseitig verdickt und einfach getüpfelt. Die unverdickten wie die verdickten Zellen führen Harz als Inhalt, ihre Membranen lösen sich auf oder verschleimen.

Die Harzgallen sind nicht im stande Harzfluss zu erzeugen, da sie allseitig geschlossen sind. Ihre Entstehung und Entwicklungsgeschichte kann daher die Frage nach der Entstehung des Harzflusses nicht lösen.

¹⁾ Frank, Die Krankheiten der Pflanzen, Breslau 1896.

²⁾ P. Nottberg, Experimental-Unters. über die Entstehung der Harzgallen etc. Inaugural-Dissertation. Bern 1897.

³⁾ Tschirch und Nottberg. Archiv der Pharmazie 1897, Heft 4.

Zur Untersuchung des Harzflusses wählten wir die vier in unseren Wäldern am häufigsten vorkommenden Abietineen nämlich:

1. *Abies pectinata* DC. Die Tanne.
2. *Picea vulgaris* Link. Die Fichte.
3. *Pinus silvestris* L. Die Kiefer.
4. *Larix europaea* DC. Die Lärche.

Bei der Auswahl dieser Arten wurden wir noch besonders von der Erwägung geleitet, dass sie alle in verschiedenen Gegenden zur Harznutzung herangezogen werden.

So liefert *Pinus silvestris* deutschen und finnischen Terpentin¹⁾, *Abies pectinata* in den Vogesen den sogen. Strassburger Terpentin²⁾, einen dünnflüssigen klaren Balsam, welcher durch Anschneiden der grossen, in der Rinde normaler Weise vorkommenden Harzbeulen gewonnen wird. *Larix europaea* dient vornehmlich in Südtirol zur Gewinnung des sogen. venetianischen Terpentines, indem der Stamm angebohrt und das Bohrloch mit einem Pfropf verschlossen wird.³⁾ *Picea vulgaris* endlich liefert den Juraterpentin⁴⁾.

Der Strassburger Terpentin ist ein physiologisches Sekret⁵⁾, weil er nur aus den normalen oft beulenförmig erweiterten Harzbehältern der Rinde von *Abies pect.* stammt. Lärchenterpentin, Juraterpentin (v. *Picea vulg.*) sowie deutscher und finnischer Terpentin (v. *Pinus silv.*) dagegen sind Gemische von physiologischem und pathologischem Sekret⁵⁾. Ersteres, das physiologische Sekret, fliesst unmittelbar nach der Verwundung aus den normalen Sekretbehältern des Holzes und, wenn Sekretbehälter auch in der Rinde vorhanden, d. h. noch nicht durch Borkebildung ausser Funktion gesetzt waren, auch der Rinde aus. Wir nennen dies den primären Harzfluss zum Unterschied vom sekundären Harzfluss, welcher sich erst dann einstellt, wenn infolge des Wundreizes in dem neugebildeten Holze zahlreiche pathologische Kanäle angelegt worden sind.

Um den Harzfluss zu studieren, führten wir während der Jahre 1899 und 1900 grösstenteils in dem uns von der burgerlichen Forst-

¹⁾ Tschirch und Niederstadt. Ueber das Harz von *Pin. silvestris*. Archiv der Pharm. 1901, Heft 3.

²⁾ Tschirch und Weigel über den Harzbalsam von *Abies pectinata*. Archiv der Pharm. 1900, Heft 6.

³⁾ Vergl. Tschirch und Weigel. Ueber den Harzbalsam von *Larix europaea*. Archiv der Pharm. 1900, Heft 5 und 6.

⁴⁾ Vergl. Tschirch und Brüning. Ueber das Harz von *Picea vulg.* Archiv der Pharm. 1900, Heft 8.

⁵⁾ Ueber die Bezeichnung physiologische und pathologische Sekrete, vergl. Tschirch. Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1900.

verwaltung zu Bern freundlichst zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellten Baumgartenwalde (im Norden der Stadt Bern gelegen) über 400 Verwundungen verschiedener Art aus, welche sich auf etwa 60 Bäume verteilten¹⁾ und zwar:

1. Flachwunden. Abschälen der Aussenrinde durch Schnitte in tangentialer Richtung geführt, ohne das Kambium zu verletzen.

2. Abtöten der Kambiumzone durch Erhitzen mit einer Flamme, ohne die Rinde von aussen zu verletzen. (Brand- oder Schwelwunden).

3. Ringelwunden. Herauslösen eines ca. 1 cm breiten Ringes aus der Rinde.

4. Bohr- und Nagelwunden. Durchbohren eines Zweiges mittelst eines Bohrers oder eines Nagels.

5. Fensterwunden. Herauslösen eines 3eckigen oder rechteckigen Stückes Rinde durch Schnitte mit einem scharfen Messer.

6. Kerbwunden. Herauslösen eines Stückes Rinde und eines Teiles des darunter liegenden Splintes.

7. Klopfen eines Zweiges mit einem hölzernen Hammer, wodurch die Rinde zerfetzt wurde.

8. Abschaben der Rinde mit einer groben Feile.

9. Bruchwunden. Knicken von Zweigen und Abreissen von Nebenzweigen an der Infektionsstelle.

10. Schnitte in radialer Richtung in den Zweig eindringend.

Bohr- und Nagelwunden sowie Bruch-, Kerb- und radiale Schnittwunden verletzen zugleich Rinde und Holz, die übrigen im allgemeinen nur die Rinde.

Die durch Klopfen (Quetschen) und Schaben hervorgerufenen Wunden haben einen zerfetzten unregelmässigen Wundrand, die anderen (Schnittwunden) einen glatten Rand.

Jede Verwundung wurde mit einer Nummertafel versehen, die Nummer und alle notwendigen Angaben in ein Tagebuch eingetragen. Nach einer gewissen Zeit wurden die verwundeten Zweige abgesägt und makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Zweige teils der Quere, teils der Länge nach zerlegt. Auch tangentielle Längsschnitte wurden in vielen Fällen zur Untersuchung herangezogen.

Die Folgen der Verwundungen sind zwar — wie wir an Tausenden von Schnitten zu beobachten Gelegenheit hatten — in allen Fällen im Wesentlichen stets dieselben, immerhin verhielten sich die ver-

¹⁾ Ueber die Verwundungsmethoden, vergl. auch Tschirch und Nottberg. Archiv der Pharm. 1897, Heft 4.

schiedenen Baumarten gegen einzelne Verwundungen ein wenig verschieden.

Die schwersten Wunden sind in allen Fällen die durch Anbrennen der Zweige hervorgerufenen, da sie meistens ein Absterben der gebrannten Zweige zur Folge hatten. Die leichtesten Wunden sind stets die radialen Schnittwunden, welche vermöge ihrer glatten Wundränder leicht und schnell verheilen.

Am empfindlichsten gegen Verwundungen ist die Lärche. Sie gab die meisten Verluste durch Absterben von verwundeten Zweigen.

Der primäre Harzfluss fehlt meistens bei den verwundeten Zweigen von *Abies*, weil die Kanäle der Rinde, sowie deren Erweiterungen bei jüngeren Zweigen — welche meistens zu den Versuchen benutzt wurden — noch relativ eng und harzarm sind und das Holz keine Harzgänge besitzt. *Picea*, *Larix* und *Pinus* dagegen haben einen erheblichen primären Harzfluss aufzuweisen, dessen Quelle grösstenteils die normalen Kanäle des Holzes bilden.

Sekundärer Harzfluss tritt bei allen 4 Arten auf, sofern die verwundeten Zweige nur genügend lange nach der Verwundung am Baume belassen wurden. Die Anfänge des sekundären Harzflusses lassen sich am besten an der Tanne studieren, welche ja keinen primären Harzfluss des Holzes hat. Beobachtet man einen im Hochsommer — etwa Mitte Juli — verwundeten Tannenzweig, so sieht man etwa nach 3—4 Wochen die ersten Harzbalsamtröpfchen zwischen Holz und Rinde hervorbrechen. So viel Zeit braucht also der Baum um in der Umgebung der Wunde die schon oben angedeuteten pathologischen Veränderungen hervorzurufen, welche den sekundären Harzfluss erzeugen. Diese Tröpfchen vergrössern sich nach und nach, fliessen wohl auch zusammen und können unter Umständen die ganze Wunde bedecken.

Die Frage: woher stammt nun dieser oft ganz kolossale sekundäre Harzfluss, welcher die Wunde einhüllt und die oft enormen Balsammassen bildet, welche am Baume herabfliessen? — wäre demnach aus den letzten Erörterungen schon teilweise beantwortet.

Die mikroskopische Untersuchung der Zweige, Wochen und Monate nach erfolgter Verwundung ausgeführt, lässt die Bildung einer ausserordentlich grossen Menge pathologischer Harzkanäle erkennen, welche in dem nach der Verwundung (also sekundär) infolge des Wundreizes gebildeten abnormen Holzgewebe liegen. Tschirch und Nottberg¹⁾ nannten dieses abnorme Gewebe Tracheidal-Parenchym. Es ist gebildet an Stelle der normalen Tracheiden und besteht aus

¹⁾ Tschirch und Nottberg l. c. S. 258.

mehr oder weniger isodiametrischen Zellen, welche ursprünglich zartwandig sind aber schon frühzeitig verholzen und — was besonders charakteristisch ist — einfache Tüpfel besitzen. Mit der Entfernung von der Wunde geht dieses Tracheïdal-Parenchym durch alle Uebergänge wieder in normale Tracheiden über. Die pathologischen Harzkanäle liegen (auf dem Querschnitt betrachtet) in Gruppen oder Tangential-Reihen dicht an einander und sind durch seitliche Anastomosen unter einander verbunden, sodass sie ein grosses kommunizierendes Netz bilden. Da sie mit ihren offenen Enden in die Wunde hineinragen, so ergibt sich die Erklärung des Harzflusses von selbst.

Die ersten pathologischen Kanäle erscheinen im Hochsommer, etwa 14 bis 20 Tage nach erfolgter Verwundung. Durch Untersuchung junger Stadien verschiedenen Alters konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass die Entstehung dieser pathologischen Kanäle immer auf schizogenem Wege erfolgt. Schon die jüngsten Kanäle sind mit Sekret erfüllt, welches, soviel wir beobachten konnten, jedenfalls im Kanal gebildet wird und zwar sehr wahrscheinlich in einer den sezernierenden Zellen aufliegenden resinogenen Schicht¹⁾. Nach dem von Tschirch beschriebenen Verfahren¹⁾ — allmähliches Herauslösen des Harzbalsams durch successives Behandeln der Schnitte mit Alkohol verschiedener Konzentration — gelang es, diese Schicht in einigen Fällen sichtbar zu machen. Sie ist stets äusserst zart und leicht zerreissbar, daher nur bei vorsichtigem Arbeiten erkennbar. Die sezernierenden Zellen der Harzbalsambehälter waren immer mit Plasma erfüllt aber frei von Sekret. Die beschriebenen Erscheinungen treten als Folge aller Verwundungen auf, sofern nur das Cambium verletzt oder zerstört und der betreffende Zweig nicht unmittelbar nach der Operation abgestorben ist und zwar bei allen 4 Baumarten ganz analog.

In der Rinde gehen, soweit unsere Beobachtungen reichen, keine pathologischen Veränderungen vor, insbesondere findet niemals eine Bildung von pathologischen Sekretbehältern statt, welche etwa auf den sekundären Harzfluss von Einfluss sein könnten.

Der sekundäre Harzfluss stammt also lediglich aus den in enormer Zahl entstehenden pathologischen Harzkanälen des nach der Verwundung neugebildeten Holzes.

Die Menge des Sekretes ist abhängig von der Grösse der Wunde, weil bei grossen Wunden eine grosse Fläche vom Wundreiz beeinflusst ist, demnach auch zahlreichere pathologische Kanäle gebildet werden, welche wiederum eine grössere Menge Harzbalsam erzeugen als kleine Wunden mit einem beschränkten Gebiete des Wundreizes.

¹⁾ Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1900.

Ganz allgemein ist zu beobachten, dass die grösste Menge des Sekretes immer am oberen Wundrande abgeschieden wird. Es muss also der ausgeübte Wundreiz dort intensiver sein, als am unteren Wundrande. In der That ergibt schon die Betrachtung eines in radialer Richtung gespaltenen Zweiges mit der Lupe, dass die pathologischen Kanäle oberhalb der Wunde viel länger sind als unterhalb. Es kommt noch hinzu, dass die Harzkanäle sich natürlich leichter nach unten als nach oben entleeren werden. Die Grenze des Wundreizes, jenseits welcher keine pathologischen Veränderungen mehr nachweisbar sind, liegt im Mittel oberhalb der Wunde bei 6 cm, unterhalb bei $2\frac{1}{2}$ cm, doch kommen Fälle vor, dass diese Werte um mehr als das Doppelte übertroffen werden.

Verkienung der Holzelemente ist überall da zu beobachten, wo durch die Verwundung auch der Holzkörper in Mitleidenschaft gezogen wurde. Auch die Brandwunden hatten sämtlich starke Verkienung des Holzkörpers zur Folge, wohl weil hier wie dort die Zellmembran völlig ausgetrocknet war, und so das ausgeflossene Harz ungehindert in dieselbe eindringen konnte ¹⁾.

Nottbergs Vermutung, dass auch der Rinde eine Beteiligung am Harzfluss zukomme ²⁾ hat sich nicht bestätigt.

Die Harzdrusen, welche man in der Rinde der Abietineen findet, sind folgendermassen entstanden. Die abgestorbene Rinde zerreisst und die Lücke füllt sich von aussen her mit Harzbalsam, welcher darin erhärtet. Für diese Auffassung spricht auch die Thatsache, dass alle ringsum geschlossenen Rindenlücken stets frei von Sekret gefunden wurden.

Die Untersuchung des sog. natürlichen Materiales wunder Zweige, welches im Walde gesammelt wurde, bestätigte in jeder Beziehung die an den selbst ausgeführten (künstlichen) Verwundungen gemachten Beobachtungen.

So lange die Wunde nicht geheilt ist, findet alle Jahre Bildung von abnormem Tracheidal-Parenchym statt, alle Jahre erfolgt in demselben Bildung unzähliger pathologischer Kanäle, welche eine grosse Menge Harzbalsam absondern und so den gewaltigen sekundären Harzfluss erzeugen, den man an so vielen Nadelbäumen unserer Wälder beobachten kann.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind die folgenden:

1. Durch jede Verwundung, welche das Kambium verletzt, wird bei den vier untersuchten Abietineen Harzfluss erzeugt.

¹⁾ Vergl. Tschirch, Pflanzenanatomie, S. 192, sowie Mayr, Das Harz der Nadelhölzer, S. 10.

²⁾ Nottberg l. c., S. 1.

2. Dieser Harzfluss setzt sich zusammen aus einem primären, unmittelbar nach der Verwundung eintretenden und nur kurze Zeit anhaltenden Harzflusse, wobei das Sekret aus den normaler Weise im Holze und in der Rinde — bei der Tanne nur in der letzteren — vorkommenden Sekretbehältern stammt, also physiologischer Natur ist, sowie aus einem sekundären, dessen Sekret nur aus den Kanälen desjenigen Holztheiles stammt, welcher nach der Verwundung — also sekundär — infolge des Wundreizes in der Nähe der Wunde neugebildet wurde. Dieses Sekret ist also ein pathologisches.

3. Die pathologischen Kanäle werden schizogen gebildet, sie anastomosieren unter einander in tangentialer Richtung, bilden also ein zusammenhängendes Netz und ragen mit ihren offenen Enden in die Wunde hinein.

4. In der Rinde werden keine pathologischen Harzbehälter gebildet, daher kann sich dieselbe auch am sekundären Harzfluss nicht beteiligen. Die Harzdrusen der Rinde, deren Nottberg¹⁾ Erwähnung thut, sind nichts anderes als Lücken, entstanden durch mechanisches Zerreißen des Rindengewebes infolge von Druckdifferenz. In diese Lücken hat sich das aus den pathologischen Kanälen des Holzes stammende Sekret ergossen.

5. Das Sekret ist schon in den jüngsten Kanälen vorhanden und wird jedenfalls in den Kanälen selbst gebildet und zwar in einer den sezernierenden Zellen aufgelagerten resinogenen Schicht, welche aber nicht immer deutlich ist.

6. Der sekundäre Harzfluss hält so lange an, bis die Wunde durch Ueberwallung geschlossen ist, da alljährlich in den neugebildeten Holztheilen neue pathologische Kanäle angelegt werden.

7. Die Intensität des sekundären Harzflusses, d. h. die Menge des abgeschiedenen Sekretes, ist abhängig von der Grösse der Wunde und von der Dauer der Einwirkung des Wundreizes.

8. Ist die Wunde geschlossen, so hört auch der Reiz auf und die aus dem nun geschlossenen Kambiumring gebildeten Gewebelemente sind wieder völlig normal.

9. Der Wundreiz äussert sich kräftiger in dem oberhalb der Wunde befindlichen Zweigteil als in demjenigen unterhalb derselben.

10. Infolgedessen werden oberhalb der Wunde zahlreiche und lange Kanäle, unterhalb weniger zahlreiche und kurze Kanäle gebildet.

11. Wo man bei anatomischer Untersuchung eines Coniferenholzes auf vom normalen abweichendes reichlicheres Auftreten von

¹⁾ Nottberg l. c.

Harzgängen stösst, kann man mit Sicherheit auf die Nähe einer Wunde schliessen, die zur Zeit als diese Kanäle gebildet wurden, noch nicht geschlossen war. Denn immer ist die Bildung zahlreicher pathologischer Kanäle und damit zusammenhängend das Auftreten von (sekundärem) Harzfluss als Reaktion auf Wundreiz zu betrachten. Der Harzfluss trägt also den Charakter eines Wundbalsams.

Eine mit mehreren Tafeln geschmückte ausführliche Abhandlung über den Gegenstand erscheint gesondert im Druck.

**Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Strassburg.**

**Ueber physikalische und chemische Veränderungen
der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen.**

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 31. III. 1901.)

Auf die zunehmende Bedeutung der Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, als einer notwendigen Ergänzung der bisherigen Chemie im engeren Wortsinne, hinzuweisen, erscheint nicht zum wenigsten in einer pharmazeutischen Fachschrift statthaft, — fehlt es doch nicht an vielfachen Beziehungen der physikalischen zur pharmazeutischen Chemie. Mancherlei wichtige physikalisch-chemische Thatsachen sind zuerst bei arzneilichen chemischen Stoffen anorganischer und organischer Natur beobachtet worden; man denke nur an das Verhalten vieler Körper zum polarisierten Licht, an Fluorescenz, spektrales Verhalten und andere optische Eigenschaften, an Löslichkeitsverhältnisse, Isomerie- und Polymerie-Erscheinungen u. a. m. Es ist deshalb auch wohl die Annahme nicht zu gewagt, dass dem aufmerksamen Beobachter auf dem Felde der Pharmazie auch noch in Zukunft manche interessante Phänomene physikalisch-chemischer Art entgegentreten werden.

Die obigen Bemerkungen dürften teilweise auch für das in dieser Abhandlung zu besprechende, im Titel angedeutete Thema, insbesondere für die Farbenveränderungen der Eisenoxydsalze zutreffen, von denen eine Anzahl seit längster Zeit als chemische Arzneistoffe verwendet und in den Laboratorien der Pharmazeuten dargestellt worden sind. Ueber das physikalisch-chemische Verhalten der Ferrisalze sind