

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

1899.

MAI.



KRAKAU.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1899.

DIE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN KRAKAU

wurde von Seiner Kais. u. Kön. Ap. Majestät

FRANZ JOSEF I.

im J. 1872 gestiftet.

Protector der Akademie:

Seine kais. und kön. Hoheit

ERZHERZOG FRANZ FERDINAND VON OESTERREICH-ESTE.

Viceprotector:

SEINE EXCELLENZ JULIAN Ritter v. DUNAJEWSKI.

Präsident: GRAF STANISLAUS TARNOWSKI.

Generalsecretär: Dr. STANISLAUS SMOLKA.

Auszug aus den Statuten der Akademie.

(§. 2). Die Akademie steht unter dem Allerhöchsten Schutze Seiner Majestät des Kaisers, welcher den Protector und den Viceprotector der Akademie ernannt.

(§. 4). Die Akademie zerfällt in drei Classen:

- 1) die philologische Classe,
- 2) die historisch-philosophische Classe,
- 3) die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe.

(§. 12). Die Publicationen der Akademie erscheinen in polnischer Sprache, welche zugleich die Geschäftssprache der Akademie ist.

Der Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, welcher für den Verkehr mit den auswärtigen gelehrten Gesellschaften bestimmt ist, erscheint monatlich, mit Ausnahme der Ferienmonate (August, September) und besteht aus zwei Theilen, von denen der eine die Sitzungsberichte, der zweite den Inhalt der in den Sitzungen vorgelegten Arbeiten enthält. Die Sitzungsberichte werden in deutscher Sprache redigiert, bei der Inhaltsangabe hängt die Wahl der Sprache (Deutsch oder französisch) von dem Verfasser der betreffenden Arbeit ab.

Subscriptionspreis 3 fl. ö. W. = 6 Mk. jährlich.

Einzelne Hefte werden, so weit der Vorrath reicht, zu 40 Kr. = 80 Pf. abgegeben.

Nakładem Akademii Umiejętności

pod redakcją Sekretarza generalnego Dr. Stanisława Smolki.

Kraków, 1899. — Drukarnia Uniw. Jagiell. pod zarządem J. Filipowskiego.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

N^o 5.

Mai.

1899.

Inhalt: Oeffentliche Sitzung der Akademie vom 3. Mai 1899. — Sitzungen vom 1, 15 und 23 Mai 1899. — **Résumés:** 24. Bibliothek der polnischen Schriftsteller. 36 Band. — 25. A. BRÜCKNER. Der handschriftliche Nachlass des W. Potocki. II. Theil. — 26. ST. NIEMENTOWSKI Ueber neue Arten der Anhydroverbindungen. — 27. W. SYNIEWSKI. Ueber die Constitution der Stärke I. — 28. A. BOCHENEK. Die Reifung und Befruchtung des Eies von *Aplysia*.

Sitzungsberichte.

Oeffentliche Sitzung der Akademie vom 3. Mai 1899.

Seine Excellenz der Herr Protector-Stellvertreter Dr. Julian Dunajewski eröffnet die Sitzung im Namen des Protectors der Akademie SEINER KAISERLICHEN UND KÖNIGLICHEN HOHEIT DES DURLAUCHTIGSTEN HERRN ERZHERZOGS FRANZ FERDINAND VON OESTERREICH-ESTE.

Der Präsident Seine Excellenz Graf Stanislaus Tarnowski dankt Seiner Excellenz dem Herrn Protector-Stellvertreter für die der Wirksamkeit der Akademie gespendeten Worte der Anerkennung und allen Anwesenden für die der Akademie entgegengebrachte Theilnahme.

Der Generalsecretär Prof. Dr. S. Smolka verliest den Bericht über die Thätigkeit der Akademie im verflossenen Jahre, gedenkt der im Laufe desselben verstorbenen Mitglieder Leo Chrzanowski, Julius Kossak, Heinrich Lisicki, Sigismund Samolewicz und Ladislaus Zajączkowski und verkündigt das Ergebnis der am Vortage der öffentlichen Sitzung erfolgten Wahlen von drei correspondierenden

Mitgliedern der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe. Es wurden gewählt: Dr. Leo Marchlewski in Manchester, Prof. Dr. Ladislaus Rothert in Charkow und Prof. Dr. Mauritius Rudzki in Krakau.

Folgt der Festvortrag des Herrn Prof. Dr. Boleslaus Ulanowski: „*Johann Łaski, Erzbischof von Gnesen, und die Verwaltung der erzbischöflichen Güter während seiner Amtswaltung*“.

Der Generalsecretär verliest die Bekanntmachung über die zuerkannten Preise.

Der Barczewski'sche Preis für die bedeutendste Leistung auf dem Gebiete der polnischen Geschichte (1125 Fl. ö. W.) wurde Herrn Thaddäus Korzon für dessen Werk: „*Johann Sobieski vor seiner Königswahl*“, der von demselben Stifter angesetzte Preis für das hervorragendste Kunstwerk auf dem Gebiete der Malerei (1125 Fl. ö. W.) — Herrn Joseph Mehoffer für seine Entwürfe der Glassmalereien in der hl. Nikolauskirche in Freiburg zuerkannt.

Der Krasinski'sche Preis (1200 Fl. ö. W.) wurde dem Prof. Dr. Johann Fijałek für seine Studien: „*Zur Geschichte der Krakauer Universität und vornämlich der theologischen Facultät im XV Jahrhundert*“ und: „*Ueber Jakob aus Paradis*“; und der Copernicuspreis (1500 Fl. ö. W.) dem Herrn Prof. Dr. Mauritius Rudzki für seine Arbeit: „*Theorie des physischen Zustandes der Erdkugel*“, zuerkannt.



Philologische Classe.

Sitzung vom 15. Mai 1899.

Vorsitzender: Prof. Dr. K. Morawski.

Der Secretär überreicht die neuerschienenen Publicationen der Classe:

»Biblioteka pisarzów polskich, t. 36«. (*Bibliothek polnischer Schriftsteller des XVI. und XVII. Jahrh. B. 56*). 8-o, 55 S. 1).

A. BRÜCKNER. »Spuścizna rekoپیmienna po Waclawie Potockim, część druga«. (*Der handschriftliche Nachlass des W. Potocki, II. Theil*), Abhandl., 8-o, B. 29, S. 214—329²).

ST. CISZEWSKI. »Bajka o Midasowych uszach. Studium z literatury ludowej«. (*Märchen von Midas-Ohren. Ein Studium aus der Volksliteratur*), Abhandl., 8-o, B. 28, S. 221—246.

Der Secretär legt die Abhandlung des Herrn Dr. CELICHOWSKI: »Ueber die polnischen Indices der verbotenen Bücher«, vor.

Prof. Dr. M. KAWCZYŃSKI liest seine Abhandlung: »Ueber das Leben des Platonikers Apuleius aus Madaura«.

Der Secretär berichtet über die Sitzung der kunsthistorischen Commission vom 29 April 1899.



Historisch-philosophische Classe.



Sitzung vom 23. Mai 1899.



Vorsitzender: Prof. Dr. F. Zoll.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die Akademie durch den Tod ihres am 25. April 1899 verstorbenen Mitgliedes, Prof. Dr. ANATOL LEWICKI, erlitten hat. Indem sich die Anwesenden von ihrem Sitzen erheben, geben sie ihrem Beileide Ausdruck.

Prof. Dr. TH. WOJCIECHOWSKI überreicht seine Abhandlung: »Ueber die Krakauer Kathedralkirche«.

1) Siehe unten Résumés S. 233. — 2) Ib. S. 234.



Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe.

Sitzung vom 1. Mai 1899.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Kreutz.

Der Secretär überreicht die neuerschienene Publication der Classe:

VLADISLAUS KULCZYŃSKI. »Arachnoidea opera Rev. E. Schmitz collecta in insulis Maderianis et in insulis Selvages dictis«, Abhandl., 8-o, B. 36, S. 320—461.

Prof. Dr. ST. NIEMENTOWSKI legt seine Abhandlung: »*Ueber neue Arten der Anhydroverbindungen*«¹⁾ vor und berichtet über die Arbeit des Herrn V. SYNIEWSKI: »*Ueber die Constitution der Stärke I*«²⁾.

Prof. Dr. C. Kostanecki überreicht die Abhandlung des Herrn A. BOCHENEK: »*Die Reifung und Befruchtung des Eies von Aplysia depilans*«³⁾.

¹⁾ Siche unten Résumés S. 237. —) ib. S. 245. — ³⁾ ib. 266.

R é s u m é s

24. — **Jakóba Zawiszy z Kroczo**wa wskrócenie prawnego procesu koronnego 1613 wyd. A. WINIARZ. (*Zur Abkürzung des Rechtsganges im Königreich Polen von Jacob Zawisza aus Kroczo*w. 1613), herausg. von A. WINIARZ. Bibliothek der polnischen Schriftsteller B. 36.

Als zu Anfang des XVII Jahrhunderts die Frage der Reform der Gesetzgebung in Polen wieder lebendig wurde, erschienen neben grösseren Entwürfen auch kleinere dieser Frage gewidmete Schriften. Zu diesen letzteren, halb juristischen, halb politischen Inhalts, zählt auch die Broschüre Zawisza's. Ihr Verfasser, ein schlichter Ritter aus Kleinpolen, von nicht hoher Bildung, hatte trotzdem ein nüchternes und klares Urtheil über öffentliche Angelegenheiten seiner Zeit. Ein eifriger Katholik und Demokrat verdammt er die Protestanten und warf den Magnaten schonungslos vor, dass sie den Untergang der ritterlichen Freiheiten bereiten. Seine Freiheitsliebe lässt ihn jedoch die thatsächlichen Misstände nicht verkennen und eben deshalb ragt Zawisza aus der Masse seiner ritterlichen Mitbrüder hoch heraus. Seiner Ansicht nach lässt sich die ritterliche Freiheit nur bei bestehender inneren Rechtsordnung und Sicherheit der Landesgrenzen aufrechterhalten. Die Rechtsordnung schafft ein vereinfachter und abgekürzter Rechtsgang im Process- und Executionsverfahren, die Sicher-

heit der Grenzen ein stehendes Heer und — was damit verbunden ist — eine fortdauernde Besteuerung. Das meiste Interesse weckt aber die Ansicht des Verfassers über zwei Sätze, welche Augapfel der ritterlichen Freiheiten genannt wurden. Der erste lautet: nichts, was einen Stand binden könnte, darf ohne Zustimmung desselben beschlossen werden. Das zweite Princip ist das der Einstimmigkeit (*nemine contradicente*).

Der Meinung Zawisza's nach bezieht sich der erste Satz auf alle drei Stände, nämlich auf den König, den Senat und die Ritter und umfasst nur einen jeden dieser Stände als ein Ganzes, keineswegs aber die einzelnen Landboten des Ritterstandes. Auch umfasst der Satz *nemine contradicente* alle drei Stände, keineswegs aber einzelne Landboten, weil im Bereiche eines Standes nicht die Einstimmigkeit sondern die *pluralitas votorum* entscheiden sollte. Demzufolge bekämpft Zawisza den Particularismus der Landschaften und stellt den Satz auf, dass das gesammte Königreich als eine Stadt gelten sollte. Seine Schrift, sehr schlicht, gothisch auf 18 Blättern im kleinen Quartformat und ohne Angabe des Ortes und des Buchdruckers gedruckt, gehört jetzt zu den bibliographischen Seltenheiten.

-
25. — A. BRÜCKNER: *Spuścizna rękopiśmienna po Wacławie Potockim, II.* (*Der handschriftliche Nachlass des W. Potocki, Theil II.*) Abhandl. B. XXIX, S. 214—329.

Verf. beginnt seine Studien über die polnische Poesie des XVII Jahrhunderts mit einer Arbeit über W. Potocki. Ein schlimmer Zufall hat es nämlich gefügt, dass von den Werken des bedeutendsten slavischen Dichters des XVII Jahrhunderts bei den Lebzeiten desselben und noch mehr nach seinem Tode nur minderwerthiges gedruckt worden ist, Panegyriken, Wappenverse, versificierte Romane, Schwänke und Novellen. Erst hundertfünfzig Jahre nach seinem Tode wurde sein historisches Gedicht, eine der marcantesten Leistungen alter Poesie, bekannt; eine Menge anderer Sachen, from-

me Lieder, Novellen und Historien, ethische, politische und humoristische Schilderungen, Dialoge, Satiren und Schwanke waren bis heute unbekannt, meist in den unerschöpflichen Schätzen der kais. Bibliothek in St. Petersburg vergraben.

Eine Charakteristik dieses handschriftlichen Nachlasses des Dichters unternahm Verf. in seiner Arbeit, von welcher jetzt der Schlusstheil eingereicht wird. In derselben behandelt Verf. zwei Hauptwerke des Dichters, seinen *Ogród niewyplewiony* (Ungejäteter Garten, eine Sammlung von Schwänken, Novellen, religiösen und politischen Streitgedichten, Gelegenheitsversen und dgl. m., 1690 im wesentlichen abgeschlossen, in vier Bücher eingetheilt, über 30000 Verse enthaltend) und seine *Moralia* (1688, von dem beinahe 70-jährigen begonnen und bis an sein Lebensende fortgeführt, weit über 50000 Langverse umfassend, 5 Theile des ersten Buches, das zweite begonnen, dann abgebrochen).

Proben des *Ogród* waren im Drucke längst bekannt durch die *Jovialitates* von 1747, deren Zoten man mit Unrecht unserem Verfasser abgesprochen hatte, später durch einzelne andere, kleinere Publicationen. Verf. theilte daher, bis auf einige wenige Ausnahmen, keinerlei neue Gedichte mit, sondern begnügte sich mit einer erschöpfenden Charakteristik der verschiedenen Gruppen, in welche man die absichtlich wie auf das bunteste durcheinandergewirrten Gedichte des *Ogród* ihrem Inhalte nach einreihen kann, sonderte einheimisches und entlehntes, altes und junges, erlebtes und fingiertes und stellte den wahren Thatbestand oder die eigentliche Tendenz einzelner fest.

Bei den *Moralia*, von welchen bisher im Drucke fast nichts bekannt war, musste Verf. anders verfahren. Dieselben sind in der Art geschrieben worden, dass ein, meist antikes Sprichwort, aus den *Adagia* des Erasmus, dem Dichter Anstoss gab zu Betrachtungen über zeitgenössisches Wesen und Treiben, in der Kirche und im Kriegslager, vor Gericht und im Landtag, daheim und draussen, unter Jung und Alt, Adligen und Bauern, Kaufleuten und Handwerkern, Männern und

Frauen; alle Fragen des religiösen, des öffentlichen und des Familienlebens werden in zufälliger Folge durchgenommen, mit historischen und zeitgenössischen Beispielen erläutert, mit satirischen oder humoristischen Ausfällen gewürzt. Sie sind es in erster Reihe, welche uns die Bedeutung des Dichters, der noch lange nicht nach Gebühr gewürdigt worden ist, voll erschliessen.

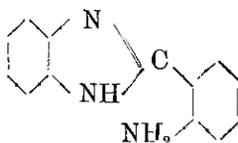
Als poetisches Ingenium steht allerdings Potocki einem Kochanowski im XVI oder einem Krasicki im XVIII Jahrhundert nach; auch unter seinen eigenen Zeitgenossen gab es welche (Morsztyn und Lubomirski), die ihn an gefälliger Zierlichkeit ihres sinnlichen Ausdruckes weit übertrafen; er ist zudem weitschweifig, wiederholt sich vielfach, hat keinerlei Compositionstalent, ist nicht wählerisch im Ausdrucke. Aber in der gesammten älteren polnischen Litteratur gibt es niemanden, der den Typus eines Polen alten Schlages so vollständig und vollkommen ausgedrückt hätte, als eben Potocki. Die freie Welt- und Lebensauffassung, der Adel der Gesinnung, das weiche Herz in der harten Schale, treten bei Niemandem, nicht bei Rej noch Kochanowski, nicht bei Krasicki noch Naruszewicz, so greifbar, plastisch, in Erscheinung. Der gläubige Katholik protestiert gegen jeden Glaubenszwang, gegen das weltliche Treiben der Geistlichkeit, gegen Missbräuche seiner Kirche, ihr Latein, ihren Cölibat u. s. w.; der fanatische Lobpreiser der goldenen Freiheit tritt ein für Aufhebung des Wahlreiches, für Erblichkeit und grössere Machtfülle des Königs, für Pflichterfüllung des Adels; der Gutsherr für die menschliche, christliche, brüderliche Behandlung des Bauern.

Eine hohe Intelligenz und ein warmes Herz sprechen zu uns aus jeder seiner Zeilen; sein Geist ist zwar von den (lateinischen) Klassikern genährt, von Kochanowski unmittelbar berührt, aber im Gedanken und Ausdruck ist er so durch und durch national, so kräftig und urwüchsig zugleich, dass keiner der älteren Schriftsteller ihn nur erreichen, geschweige denn zu übertreffen vermag. Er hat in sich am vollkommensten alle die gewinnenden Eigenschaften eines alten Polen ver-

körpert; das nationale Ideal spiegelt sich in niemandem anderen so ungebrochen, unmittelbar ab, als wie in ihm; er allein kann Zeugnis ablegen für ein ganzes Volk und eine ganze Zeit; daher steigert sich seine Bedeutung über die Rahmen seines eigenen Vaterlandes: wer slavische Ideale der Vergangenheit kennen lernen will, muss zu Potocki greifen.

26. — ST. NIEMENTOWSKI: [nowych rodzajach anhydrozwiązków. (*Über neue Arten der Anhydroverbindungen*).

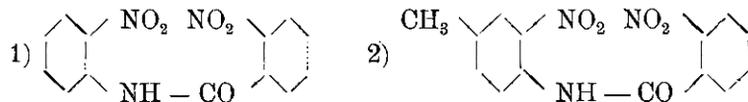
Der Verfasser beschreibt zahlreiche Abkömmlinge des (β)-o-Aminophenylbenzimidazols



und seiner Homologen, in folgenden fünf Abschnitten:

- I. o-Nitrobenz-o-nitranilide und ihre Reduktionsprodukte.
- II. Acyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazole.
- III. Dianhydroverbindungen.
- IV. Dihydrodianhydroverbindungen :
 - a) Sauerstoffhaltige Derivate.
 - b) Schwefelhaltige Derivate.
- V. Chinolinbenzimidazole.

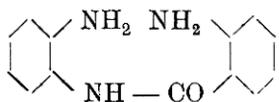
o-Nitrobenz-o-nitranilide und zwar das einfachste in der Reihe und



das nächst folgende 2) o-Nitrobenz-m-nitro-p-Toluid wurden aus den entsprechenden Nitraminen durch Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Das erste schmolz bei

167—168°, das zweite bei 198°; beide sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und was recht auffallend ist, gegen verseifende Wirkung von Alkalien und Säuren beständig.

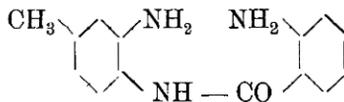
Durch Reduction dieser Nitroverbindungen wurden die schon früher vom Verfasser beschriebenen (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazole dargestellt, daneben wurde aber die Bildung ihnen zu Grunde liegender Diaminokörper und beim *p*-Toluidinderivat die Entstehung einer nach Art der Oxanhydroverbindungen zusammengesetzten Substanz beobachtet:



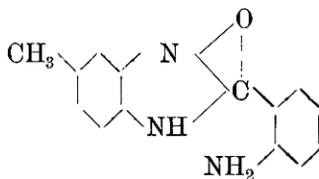
o-Aminobenz-*o*-aminoanilid
Nadeln. Schm. 129—130°
Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_3O$.

$\cdot 2HCl + 2H_2O$

Platinsalz $C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$.



o-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid.
Viereckige Plättchen Sch. 137.

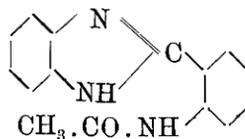


(β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-ox-
tolimidazol.

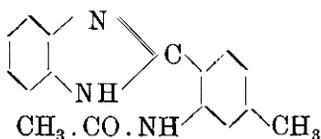
Compacte Krystalle Sch. 240°

In der Gruppe der Acyl-(β)-*o*-Aminophenylbenzimidazole sind folgende neue Derivate dargestellt worden :

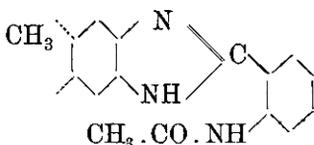
(β)-*o*-Acetaminophenylbenzimidazol. Nadeln. Schm. 213—214°
In organischen Solventien leicht löslich.



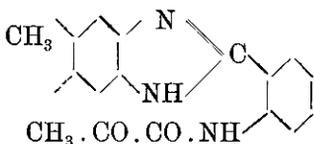
(β)-o-Acetamino-p-tolylbenzimidazol. Nadeln. Schm. 255° unter Gasentwicklung. In org. Solventien sehr schwer löslich. Base.



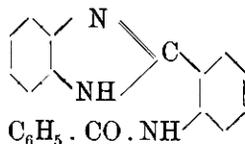
(β)-o-Acetaminophenyl-m (resp.-p)-tolimidazol. Trauben und nierenartige Gebilde. Schm. 193°. Leicht löslich in CHCl_3 , Aceton und Alkohol, sonst schwer löslich Base.



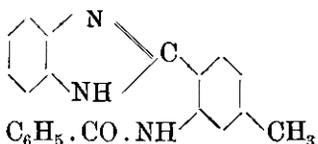
(β)-o-Pyrotraubenaminophenyl-m (resp.-p)-tolimidazol. Gelbe Nadeln. Schm. 254° mit Ausschäumen. In organischen Solventien praktisch unlöslich. Löslich in Alkalien und Säuren. Wird durch warmes Phenylhydrazin unter Bildung von (β)-o-Aminophenyl-m (resp.-p)-tolimidazol zersetzt.



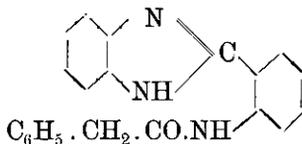
(β)-o-Benzaminophenylbenzimidazol. Nadeln. Schm. 251°. Neutral. Löslich in Alkohol und Aceton.



(β)-o-Benzamino-p-tolylbenzimidazol. Nadeln. Schm. 268°. Praktisch unlöslich in meisten Lösungsmitteln. Löslich in Eisessig.



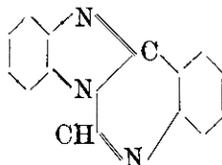
(β)-o-Phenylacetaminophenylbenzimidazol. Nadeln. Schm. 240°. Löslich in organischen Solventien.



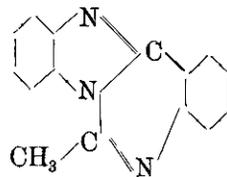
Alle diese Acylderivate wurden in der Regel durch Einwirkung der entsprechenden Säuren, ihrer Anhydride oder Chloride neben Dianhydroverbindungen aus den *o*-Aminophenylbenzimidazolen dargestellt; nur das Letzte entstand aus Benzylcarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol in der Schotten-Bauman's Reaction durch Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes der Dianhydroverbindung.

Die im dritten Abschnitte beschriebenen Dianhydroverbindungen, deren Entstehung schon aus vorhergehendem erhellt, und die normal durch trockne Destillation der Acylderivate unter Wasserabspaltung sich bilden, leiten sich vom einfachsten

Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol ab. Es bildet Nadeln. Sch. 227°. Durch Kochen mit Alkalilaugen, oder Säuren, auch nach längerer Zeit durch Wasser erleidet der Körper Spaltung unter Bildung von (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol. Dieses vereitelte die Darstellung seiner Salze. Um so auffallender ist es, dass es der Einwirkung des Schotten'schen Reagens widersteht. Durch CrO_3 wird es in Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol oxydiert.

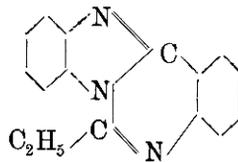


Aethenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol. Prismatische Krystalle, Schm. 177—178°. Löslich in organischen Solventien. Durch salpetrige Säure geht es in das Azimid des (β)-*o*-aminophenylbenzimidazols, durch Natrium in amyloalkoholischer Lösung in das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol selbst über.



Sein Chlorhydrat $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ bildet Nadeln. Schm. 252°.

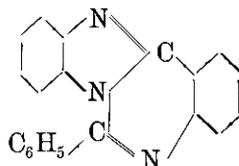
Propenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol. Compacte Krystalle. Sch. 147°. Leicht löslich in organischen Solventien. Chlorhydrat $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Nadeln.



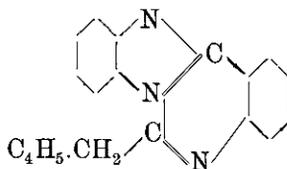
Es bildet zwei verschiedene Chlorplatinate von der Zusammensetzung: $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ und $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Mit CrO_3 oxydiert geht das Propenylderivat in das Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol über.

Benzenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol. Lange, seidenglänzende Nadeln, Schm. 239°. Löslich in organischen Solventien. Chlorhydrat $C_{20}H_{13}N_3 \cdot HCl$.

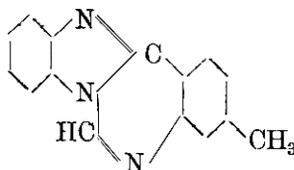


Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol. Nadeln. Schm. 196°. Leicht löslich in organischen Solventien. Mit CrO_3 oxydiert gab es Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol und Benzoësäure. Nach Schotten-Baumanns Methode benzyliert, gab es, wie schon oben erwähnt,



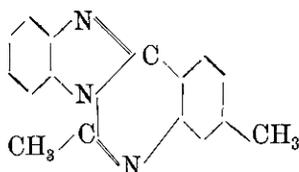
geringe Mengen des (β)-o-Phenylacetaminophenylbenzimidazols.

Methenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol. Nadeln. Sch. 215°. Leicht löslich in organischen Solventien. Es bildet nach der Krystalform urtheilend, zwei verschiedene Chlorplatinate, von denen nur eines analysiert wurde. Es besass die Zusammensetzung



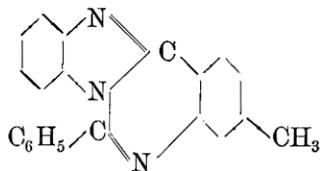
$C_{15}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$.

Aethenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol. Säulen. Sch. 187—189°. Leicht löslich in organischen Solventien. Chloroplatinat $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ Chloraurat, Schm. 225°.

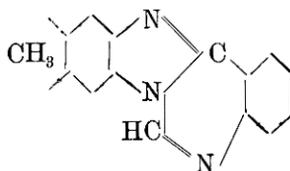


Durch Einwirkung von überschüssigem Brom geht die Aethenyldianhydroverbindung in gelbe Tetra- und Pentabromderivate; durch Jodmethyl in methylierte Verbindungen über.

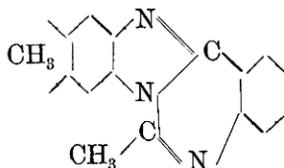
Benzyl(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol Nadeln. Schm. 240—241°. Löslich in organischen Solventien. Chloroplatinat $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$. Schm. 286° mit Zersetzung.



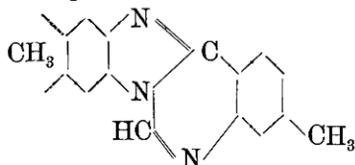
Methenyl-(β)-o-aminophenyl-m(resp.-p)-tolimidazol. Nadeln. Sch. 237°. Löslich in org. Solventien. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt liefert es unter Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes das Chlorhydrat des (β)-o-Aminophenyl-m(resp.-p)-tolimidazols, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$.



Aethenyl-(β)-o-aminophenyl-m(resp.-p)-tolimidazol. Nadeln. Schm. 160°. Enthält zwei Molekel Krystallwasser, wenn es aus verdünnten Weingeist umkrystallisiert war. Leicht löslich in organischen Solventien. Acetat $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_2H_4O_2$ bildet Nadeln, die bei 135° erweichen und bei 142° schmelzen. Im Trockenschrank bei 106° verliert das Salz alle Essigsäure.

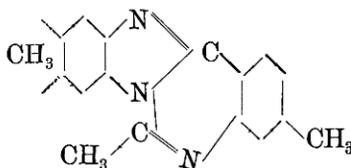


Methenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(resp.-p)-tolimidazol. Nadeln. Sch. 212°. Leicht löslich in organischen Solventien. Mit CrO_3 oxydiert liefert es das entsprechende



Carbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(resp.-p)-tolimidazol.

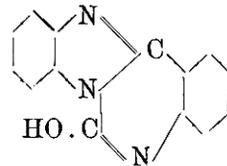
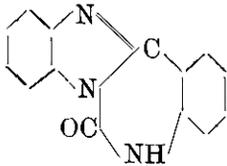
Aethenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(resp.-p)-tolimidazol. Nadeln. Schm. 193°. Löslich in organischen Solventien.



Alle hier angeführten Dian-

hydroverbindungen sind ausgesprochene Basen, in Alkalien und Ammoniak unlöslich, löslich in Säuren. In Wasser sind alle praktisch fast unlöslich, äusserst schwer löslich in Aether und Ligroin, dagegen meist leicht oder sehr leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln, wie in Chloroform, Aceton, Alkohol, Benzol u. s. w.

Im vierten Abschnitt seiner Abhandlung beschreibt der Verfasser Derivate der unbekanntenen Dihydrodianhydroverbindung, Körper deren Ketoformeln zugeschrieben werden, die indess auch im Sinne der Oxyformeln zusammengesetzt sein dürften z B.

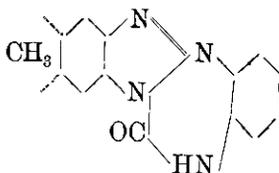


Obige Formeln stellen das einfachste der beschriebenen Derivate vom Typus der Dihydrodianhydroverbindungen dar, nämlich das

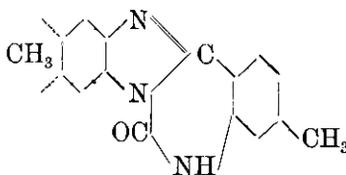
Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol, welches aus dem ihm zu Grunde liegendem Benzimidazol durch Einwirkung von Harnstoff, Phosgen, oder Chlorameisensäureester leicht entsteht. Mit quantitativer Ausbeute wird dieses Carbonylderivat bei den Oxydationsprocessen (CrO_3 in Eisessig) der vom (β)-o-Aminophenylbenzimidazol derivirender Dianhydroverbindungen gebildet. Es krystallisirt mit 1 Mol. Eisessig in Nadeln, Schm. 334° . Äusserst schwer löslich in organischen Solventien, leicht löslich in siedendem Eisessig. Löslich in Säuren und Alkalien. Zwei Chlorhydrate: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O} \cdot 2\text{HCl}$.

Dinitro-carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}(\text{NO}_2)_2$ Aus Nadeln bestehende Warzen und Nieren. Schm. 215° . Praktisch unlöslich in meisten organischen Solventien, löslich in Eisessig.

Carbonyl-(β)-o-aminophenyl-m (resp.-p)-tolimidazol. Mikroskopische Nadeln. Schm. 343° Löslichkeitsverhältnisse wie bei vorhergehender Verbindung.

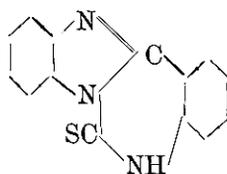


Carbonyl-(β)-o-aminotolyl-m (resp.-p)-tolimidazol. Zum Unterschied von beiden vorhergehenden ist es leichter schmelzbar 182°, und in organischen Solventien leicht löslich.



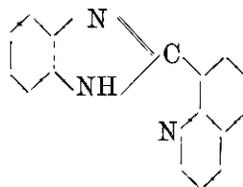
Von den analog constituierten schwefelhaltigen Derivaten ist durch Erhitzen von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol und Schwefel-Kohlenstoff im Rohr auf 185° das

Thiocarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol dargestellt worden. Blass-gelbe Nadeln. Schm. 291°. In CHCl_3 und Eisessig leicht, sonst schwer löslich. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.



Der sechsgliedrige Ring dieser sauerstoff- resp. schwefelhaltigen Derivate ist viel beständiger als derjenige der Dianhydroverbindungen, z. B. das Thioderivat verträgt ohne Veränderung paarstündiges Erhitzen im Rohr auf 170° mit conc. Salzsäure.

Schlieslich charakterisiert der Verfasser das (β)-o-Chinolinbenzimidazol, welches nach Skraup's-Verfahren aus (β)-o-Aminophenylbenzimidazol dargestellt wurde. Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser in Säulen oder Nadeln. Schm. 124°. Löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol; unlöslich in Ligroin, Wasser, alkalischen Laugen und Ammoniak. Sulfat $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Schm. 287°.



An einigen Abschnitten dieser Arbeit hat der Assistent des Verfassers Herr Stanislaus Kozakowski theilgenommen:

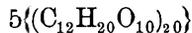
von ihm sind untersucht worden das o-Nitrobenz-o-nitranilid, o-Aminobenz-o-aminoanilid, Aethenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol, Thiocarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol und das (β)-o-Chinolinbenzimidazol.

27. — V. SYNIEWSKI: \square budowie skrobi. I. (*Über die Constitution der Stärke. I.*)

Einleitung.

Die die meisten Anhänger habenden neueren Theorien über das Wesen der Stärke sind die von Brown u. Morris¹⁾, Scheibler u. Mittelmeier²⁾ und Lintner u. Düll³⁾.

In Folge der Annahme, dass das bei der diastatischen Hydrolyse entstehende sogen. beständige Dextrin, das im Verzuckerungsgemisch als von Diastase unangreifbar zurückbleibt, wenn etwa 80% Maltose entstanden sind, nicht reducierend ist, dass es den fünften Theil der ursprünglichen Stärke ausmacht und dass seine nach der Raoult'schen Gefriermethode ermittelte Moleculargröße der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ entspricht, glauben Brown und Morris berechtigt zu sein der Formel der löslichen Stärke nachfolgende Gestalt beizulegen.



Von den fünf Gruppen dieses Molecüls sollen bloß vier Maltose geben, die fünfte soll intact bleiben und das beständige Dextrin ausmachen. Von dieser Theorie ausgehend, wollen diese Forscher alle bekannten, bei der diastatischen Hydrolyse der Stärke auftretenden Erscheinungen erklären.

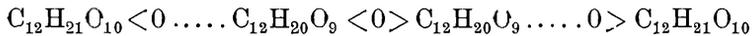
¹⁾ Moritz u. Morris, Handbuch der Brauwissenschaft, Berlin b. P. Parey.

²⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 23 p. 3060 und *ibid.* 26. p. 2930.

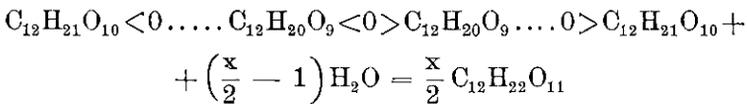
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26. p. 2533 und *ibid.* 28. p. 1522.

Scheibler und Mittelmeier glauben, dass die lösliche Stärke ein Polysaccharid ist, das sich, was den Bau seines Molecüls anbetrifft, von anderen Zuckerarten nicht wesentlich unterscheidet; der Unterschied zwischen den niederen Körpern dieser Gruppe und den höheren, wie z. B. Stärke, besteht nach diesen Forschern nur in der Anzahl der das Molecül der betreffenden Körper zusammensetzenden Hexosegruppen. Sie führen zur Bezeichnung einer derartigen Hexosegruppe das Zeichen $R<O$ resp. $O>R$ ein, wobei das Zeichen $<O$ resp. $O>$ die Carbonylbindung zwischen den einzelnen Gruppen ausdrücken soll. Für eine Dicarboxylbindung führen sie das Zeichen $<O>$ und für eine freie Carbonylgruppe das Zeichen $<\bar{O}$ ein.

Auf Grund der bekannten Reactionen der Stärke glauben diese Autoren, dass die Stärke keine freie Carbonylgruppe hat, dass sie also eine Dicarboxylbindung enthält und zwar eine einzige bloß, da, wie bekannt, unter den hydrolytischen Producten der Stärke kein zwei freie Carbonylgruppen enthaltender Körper gefunden wurde. Als Resultat ihrer Auseinandersetzungen ergibt sich nachfolgende allgemeine Formel der Stärke:



Den Process der diastatischen Hydrolyse der Stärke drücken sie durch nachfolgende Gleichung aus:



Lintner u. Düll haben unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke eine von Maltose verschiedene Hexobiose aufgefunden, die sie als identisch mit der E. Fischer'schen, synthetisch erhaltenen Isomaltose ansehen. In Folge der Entdeckung dieses Körpers und neuer über den diastatischen Process angestellter Untersuchungen, bei denen kryoskopische Moleculargewichtsbestimmungen eine bedeutende Rolle gespielt

haben, glauben diese Forscher dem diastatischen Process eine neue Auslegung geben zu müssen.

Nach ihnen hat die lösliche Stärke, die sie als Amylodextrin bezeichnen, die Molecularformel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$. Unter dem Einflusse der Diastase zerfällt dies Amylodextrin in drei Molecüle des Erythrodextrins von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$, dieser Körper dann weiter in drei Molecüle des Achroodextrins, dem sie die Molecularformel $(C_{12}H_{20}O_{10})_4 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ beilegen, das Achroodextrin zerfällt dann in Isomaltose und diese erleidet unter dem Einflusse der Diastase eine stereochemische Umwandlung in Maltose.

Den Umstand, dass die Hydrolyse stehen bleibt, wenn etwa $\frac{2}{3}$ des Achroodextrins in Maltose umgewandelt worden sind, glauben diese Forscher dadurch vielleicht erklären zu dürfen, dass beim Zerfall des Erythrodextrins ein Molecül des entstandenen Achroodextrins eine stabile Form annimmt und gegen Diastase widerstandsfähig wird, während die beiden anderen eine weitere Hydrolyse erleiden.

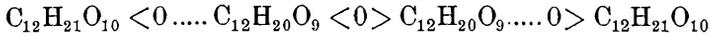
Keine der obenangeführten Theorien erfreut sich allgemeiner Annahme, da jede ihre schwachen Seiten hat.

So wurde gegen die Brown u. Morris'sche der Einwand gemacht, dass die Annahme des Vorhandenseins eines nicht reducirenden Dextrins nicht berechtigt ist, da ein nicht reducirendes Dextrin unter den hydrolytischen Producten nicht constatirt werden konnte. Auch ist die Moleculargrösse dieses Dextrins von problematischer Natur, da, wie Küster¹⁾ zuerst hervorgehoben hat, die Gefrierpunktserniedrigung, bewirkt durch einen Körper von so grossem Molecül, zu gering ist, um mit der nötigen Sicherheit constatirt werden zu können.

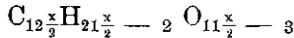
Die Formel, die nach Scheibler u. Mittelmeier den Bau des Stärke-Molecüls versinnbildlichen soll, ist unannehmbar, da sie mit der von mehreren Forschern genau ermittelten empirischen Zusammensetzung der Stärke unvereinbar ist.

¹⁾ Ann. Chem. 283. p. 377.

Wenn man nämlich diese Formel



die $\frac{x}{2}$ Maltosegruppen enthalten soll, als Summe schreibt, bekommt man den Ausdruck:



der also nicht die durch $\frac{2}{3}$ multiplizierte Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ angesehen werden kann.

Die Lintner u. Düll'sche Theorie würde so ziemlich den bisher beobachteten Thatsachen entsprechen und auch annehmbar gewesen sein, wenn sie eben erklären könnte, warum der diastatische Vorgang fast aufhört, trotzdem erst $\frac{2}{3}$ bloß der ursprünglichen Stärkemenge in Maltose umgewandelt wurden.

Es unterlag für mich keinem Zweifel, dass eine weitere Nachforschung auf diesem Gebiete angezeigt ist, trotz der grossen Menge Arbeiten, die über diesen Gegenstand bereits veröffentlicht wurden.

I. Über die Zusammensetzung der Stärkekörner.

Nach der Durchsicht der mir zugänglichen Literatur über diesen Gegenstand war es mir klar, dass man hier eigentlich zwei Fragen scharf von einander unterscheiden soll, nämlich die Frage über die Zusammensetzung der Stärkekörner, wie sie in den Pflanzen angetroffen werden, von der Frage über den Bau der diese Stärkekörner zusammensetzenden Individuen.

Vor nicht langer Zeit noch war man der Ansicht, dass die Stärkekörner aus zwei Substanzen bestehen, aus der den grössten Theil des Kornes ausmachenden Granulose und einer bedeutend geringeren Menge der sogen. Amylocellulose. In neuester Zeit hat A. Meyer¹⁾ diese Ansicht durch eine an-

¹⁾ Arthur Meyer. Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena bei G. Fischer 1895.

dere ersetzt. Nach ihm besteht das Stärkekorn aus einer im Wesentlichen einheitlichen Substanz, der sogen. Amylose und geringen Mengen von Amylodextrin. Die Amylose ist in zwei physikalisch verschiedenen Modifikationen vorhanden, der sogen. § Amylose, die mit Wasser von 100° flüssig wird und der α Amylose, die auch bei dieser Temperatur in Flocken zurückbleibt, aber beim Kochen unter Druck gelöst und in ? Amylose verwandelt wird.

Meine Untersuchungen haben nun gezeigt, dass die Stärkekörner in der That aus einer einheitlichen Substanz bestehen, dass jedoch die Unterscheidung von zwei physikalisch verschiedenen Modifikationen unberechtigt ist.

Wenn man einen mehr als 5 procentigen Stärkekleister im Dampftopf unter einem Druck von 3—4 Atmosphären erhitzt, wird die Stärkesubstanz vollkommen gelöst. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich beim Abkühlen eine in kaltem Wasser unlösliche Gallerte ab, die auch von Diastase nicht angegriffen wird. Diese Gallerte löst sich beim Erwärmen wieder vollkommen auf. Wenn man jedoch dies Erwärmen und wieder Abkühlen viele Male wiederholt, löst sich schliesslich beim Erwärmen nicht Alles auf, es bleibt ein sich mit Wasser beim Erwärmen nicht verflüssigender Körper zurück, der also als α Amylose Meyers anzusprechen ist. Dieser Körper ist also aus der anfangs gelösten Substanz secundär entstanden.

Wenn man zu in Wasser suspendirten Stärkekörnern Malzauszug hinzugibt und diese Stärkemilch in so weit erwärmtes Wasser einbringt, dass nach dem Zusammenmischen die Temperatur auf 65—70° sinkt, löst sich die Stärke vollkommen auf, ohne α Amylose zu hinterlassen, was wohl geschehen wäre, wenn α Amylose in den Stärkekörnern präexistirt hätte, da nach Meyer dieser Körper von Diastase nicht angegriffen wird.

Es ist also kein triftiger Grund vorhanden zur Annahme von zwei Substanzen in den Stärkekörnern.

Die von A. Meyer als Amylose bezeichnete Substanz ist ein hydrolytisches Produkt der Stärke. Durch Auswaschen

von Stärkekleister und Trocknen mit Alkohol und Aether erhält man einen Körper, der bei der Analyse ergab:

$$C = 43.41\%, 43.45\% \quad H = 6.58\%, 6.54\%$$

Es ist also ein hydrolytisches Product der Stärke, die die Zusammensetzung $C = 44.44\%$ und $H = 6.17\%$ hat.

Wenn man eine bei Hochdruck erhaltene Stärkelösung mit Alkohol fällt und den ausgefallten Körper mit Alkohol und Aether entwässert, bekommt man einen in kaltem Wasser bis zu einer gewissen Concentration löslichen Körper. Derselbe hat die Zusammensetzung:

$$C = 43.72\%, 43.64\% \quad H = 6.51\%, 6.59\%$$

Wenn man seine heisse, concentrirte Lösung stehen lässt, bekommt man einen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist. Dieser Körper wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol u. Aether entwässert. Bei der Analyse ergab er:

$$C = 43.91\% \quad H = 6.61\%$$

Sowohl der bei Hochdruck erhaltene, in kaltem Wasserlösliche als auch der aus ihm unlöslich abgeschiedene Körper sind also hydrolytische Producte der ursprünglichen Stärkesubstanz. Der unlöslich abgeschiedene ist offenbar ein Reversionsproduct des löslichen, entstanden aus ihm durch Wasserabspaltung.

Aehnliche oder vielleicht identische hydrolytische Producte erhält man aus der Stärkesubstanz noch durch entsprechend lang andauernde Einwirkung von kalter, starker Kalilauge.

Alle diese Körper sind hydrolytische Producte der Stärke, sie äussern jedoch Fehling'scher Lösung gegenüber keine Reducionswirkung, während, wie bekannt, bei den bis jetzt als Hydrolyse betrachteten Processen in der Kohlenhydratgruppe immer ein Körper entsteht, der auf Fehling'sche Lösung reducirend wirkt. Die Entstehung der reducirenden hydrolytischen Producte erklärt man dadurch, dass die Elemente des Wassers an dem Orte im Molecül eines zusammengesetzten

Kohlenhydrates eine Spaltung bewirken, an welchem die Anhydridbildung zwischen einer Carbinolgruppe und einer Carbonylgruppe oder zwischen zwei Carbonylgruppen stattfand. Derartige Hydrolysen können bei Benützung der von Scheibler u. Mittelmeier für die betreffenden Bindungen eingeführten Benennungen im Allgemeinen Carbonylhydrolysen und speciell Monocarbonyl- u. Dicarbonylhydrolysen genannt werden.

Wenn nun durch Hydrolyse Körper entstehen, die auf Fehling'sche Lösung nicht reducirend wirken, können sie keine freien Carbonylgruppen enthalten und die betreffende Hydrolyse keine Carbonylhydrolyse sein. Es ist dann bloß eine Annahme zulässig, dass nämlich bei der Hydrolyse die Elemente des Wassers an dem Orte im Molecül des zusammengesetzten Kohlenhydrates eine Spaltung bewirkt haben, an welchem eine Anhydridbildung zwischen zwei Carbinolgruppen stattgefunden hat. Beim Auflösen einer derartigen Bindung wird keine Carbonylgruppe frei und diese Hydrolyse benenne ich Carbinohydrolyse.

Alle oben angeführten carbinolhydrolytischen Producte der Stärke stellen Theile des ursprünglichen Stärkesubstanzmolecüls vor, sie sind Elemente des Letzteren.

Es lässt sich nun denken, dass es derartige einfachste, durch Carbinolhydrolyse erhältliche Elemente geben kann, die also Fehling'sche Lösung noch nicht reduciren werden, aber in einfachere derartige Elemente nicht zerlegt werden können. Ein derartiges einfachste Element belege ich mit dem Namen Amylogen.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt¹⁾, dass man durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf in Wasser suspendirte Stärke einen in kaltem Wasser leicht löslichen Körper erhalten kann, den ich damals als lösliche Stärke bezeichnet und ihm die empirische Formel $C_{15}H_{32}O_{16}$ beigelegt habe. Ich habe

¹⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 30. p. 2415 und *ibid.* 31 p. 1791.

mich jetzt auf Grund einer Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode, die die Zahl 1492 ergab, überzeugt, dass die Molecularformel des obigen Körpers die verdreifachte empirische Formel ist, nämlich $C_{54}H_{36}O_{48}$.

Da nun der Körper Fehling'sche Lösung nicht reducirt, die hauptsächlichsten qualitativen Eigenschaften der Stärke zeigt, aus Stärke quantitativ entsteht, und wie sich aus dem Weiteren ergeben wird, nicht mehr einer Carbinolhydrolyse unterliegen kann, sehe ich ihn als mein Amylogen an.

Die Entdeckung dieses Amylogens vom Moleculargewicht 1512 schafft die bisherigen Theorien über die Stärke ein für alle Male aus der Welt, da keine derselben mit dem Vorhandensein dieses Körpers vereinbar ist. Es muss also eine neue Theorie gesucht werden.

II. Über die diastatische Verzuckerung der Stärke.

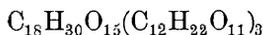
Allgemeine Betrachtungen.

Sowohl die Stärke selbst als auch alle aus ihr erhältlichen carbinolhydrolytischen Producte, wie die den Stärkekleister ausmachende Substanz, die Amylose Meyers, das Amylodextrin Lintner u. Düll's und die lösliche Stärke resp. Granulose anderer Autoren bestehen aus vielen Amylogenmolekülen, die untereinander durch Carbinolanhydridbindungen verbunden sind. Da nun zwei derartig verbundene Amylogenmoleküle eine Biose nicht durch eine derartige Spaltung geben können, dass der eine Glucosecomplex der Biose aus einem, und der andere aus dem zweiten Amylogencomplex her stammt, weil man dann eine Biose mit zwei freien Carbonylgruppen erhalten müsste, so ist es sicher, dass der bei der Verzuckerung der Stärke entstehende Zucker nur durch carbonylhydrolytische Spaltungen im Innern eines Amylogenmoleküls entstehen kann. Man kann deshalb die diastatische Hydrolyse aller oben angeführten Körper als Summe aller diastatischen Spaltungen im Innern der diese Körper zusammensetzenden Amylogencomplexe betrachten. Es ist nun leichtverständlich, dass man die diastatische

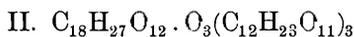
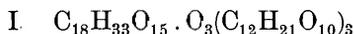
Hydrolyse des complexen Molecüls auf die Hydrolyse des Amylogencomplexes resp. Amylogenmolecüls zurückführen kann.

Wie kann sich nun ein Amylogenmolecül von der Zusammensetzung $C_{54}H_{96}O_{48}$ bei der diastatischen Hydrolyse verhalten?

Dieses Molecül kann nicht ausschliesslich Maltose geben, da C_{54} kein Vielfaches von C_{12} ist. Man kann aber auch nicht annehmen, dass aus einem Amylogenmolecül 4 Maltosemoleküle entstehen, da dann diese Annahme die Entstehung des Dextrins nicht erklären könnte. Die nächstliegende Annahme über die Art der Spaltung des Amylogenmolecüls ist die, dass aus einem Amylogenmolecül 3 Maltosemoleküle entstehen und ein Dextrinmolecül zurückbleibt. Man könnte dann die Zusammensetzung des Amylogenmolecüls durch nachstehende Formel ausdrücken:



In Folge ihrer Form ist diese Formel zu verwerfen und durch eine der nachstehenden zu ersetzen.



Die erste dieser Formeln kann nicht angenommen werden, da man dann die Hydrolyse durch nachstehende Gleichung ausdrücken musste:



und dieselbe zwar die Entstehung der Maltose versinnbildlichen würde, aber die Annahme der Entstehung eines Dextrins von der Formel $C_{18}H_{36}O_{18} = 3(C_6H_{12}O_6)$, was nicht möglich ist, erheischen würde.

Bei Annahme der zweiten Formel lässt sich die Hydrolyse leichter erklären. Die betreffende Gleichung würde folgende Gestalt annehmen:



Diese Gleichung erklärt leicht die Entstehung des Dextrins $C_{13}H_{30}O_{15}$. Man ist aber gezwungen anzunehmen, dass drei Moleküle eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_{12}$, die nicht die Zusammensetzung der Maltose ist, entstehen. Wenn man aber bedenkt, dass die Maltose eine endständige Aldehydgruppe enthält, wird man geneigt sein anzunehmen, dass der Körper $C_{12}H_{24}O_{12}$, der nach dieser Gleichung entstehen soll, der zehnwertige Alkohol ist, der die endständige Gruppe $-C(OH)_2$ in $-COH$ umwandelt und so zu Maltose wird.

Es war also nöthig den diastatischen Verzuckerungsprocess in seinen Phasen zu verfolgen, um die Mengen der bei dieser Hydrolyse entstehenden Maltose und des Dextrins festzustellen.

Verzuckerung der Stärke durch Malzauszug.

Zur Untersuchung wurde eine Stärkelösung genommen, die bei Hochdruck erhalten wurde. Der zur Verzuckerung angewandte Malzauszug wurde aus 50 gr. Luftmalz, das mit 200 cc. Wasser während 2 Stunden digerirt wurde, bereitet. Den Gang der Verzuckerung bei Zimmertemperatur verfolgte ich dadurch, dass ich von Zeit zu Zeit aus dem Gemisch eine bestimmte Menge herauspippettirte und ihr Reduktionsvermögen bestimmte. In nachstehender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

(Siehe Tabelle Seite 255)

Aus den in der Tabelle angeführten Zahlen ersieht man, dass die rapide Verzuckerung ungemein verlangsamt wird, wenn etwa 74·98% Maltose, auf Amylogen berechnet, entstanden sind. Dieser Punkt tritt bei Zimmertemperatur nach etwa 1 Stunde ein. Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich auch die Intensität der Verzuckerung in den einzelnen Zeitpunkten ersehen. Diese Intensität kann durch die in den einzelnen Minuten entstandenen Kupfermengen dargestellt werden. Die nachstehende Tabelle enthält die bezüglichen Daten:

(Siehe Tabelle Seite 256)

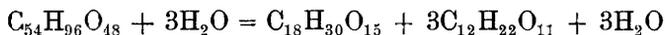
Verzuckerungs- dauer in Minuten	Erhaltene Kupfermenge in gr.	Erhaltene Maltosepro- cente auf Amylogen be- rechnet.
1	0,0439	12·13
2	0,0613	17·07
3	0,0735	20·54
4	0,0848	23·76
5	0,1045	29·45
10	0,1785	51·06
20	0,2377	68·23
30	0,2483	71·33
40	0,2545	73·18
50	0,2580	74·17
60	0,2604	74·98
120	0,2677	77·01
180	0,2702	77·74
240	0,2723	78·36
300	0,2775	79·88
1050	0,2889	83·19

Man ersieht hieraus, dass die Intensität der Verzuckerung während der Dauer des Processes nicht immer gleich ist und auch in keinem stetigen Verhältnisse zur Zeit steht. Die Intensität hat drei Maxima.

Diese Zusammenstellung belehrt uns, dass während des diastatischen Processes wenigstens drei Reactionen gleichzeitig stattfinden. Aus der Vergleichung beider Tabellen ist auch zu ersehen, dass während der ersten Reaction trotz der grossen Intensität derselben wenig Maltose entsteht; dass die grössten Mengen dieses Körpers zwischen der 5 und 30—40 Minute entstehen und dass nach der 60 Minute nur äusserst geringe Mengen des Zuckers gebildet werden.

Nach Minuten	Entstandenen Kupfermengen gr.	Differenz	In einer Minute entstand durchschnittlich gr.	
1	0,0439	0,0439	0,04390	I. Maximum
2	0,0613	0,0174	0,01740	
3	0,0735	0,0122	0,01220	
4	0,0848	0,0113	0,01130	
5	0,1045	0,0197	0,01970	II. Maximum
10	0,1785	0,0740	0,01480	
20	0,2377	0,0592	0,00592	
30	0,2483	0,0106	0,00106	
40	0,2545	0,0062	0,00062	
50	0,2580	0,0035	0,00035	
60	0,2604	0,0024	0,00024	
120	0,2677	0,0073	0,000121	
180	0,2702	0,0025	0,000041	
240	0,2723	0,0021	0,000035	
300	0,2775	0,0052	0,000086	III. Maximum

Wenn die Zersetzung des Amylogensmoleküls nach der Gleichung



stattfinden würde, müsste aus 100 Theilen Amylogen 67·85 Th. Maltose entstehen. Aus der Tabelle ersieht man jedoch, dass das Gemisch bedeutend mehr, nämlich 74·98% enthält. Man muss daraus schliessen, dass entweder die Voraussetzung über die Art der Zersetzung des Amylogencomplexes falsch ist, oder, dass auch das entstandene Dextrin Fehling'sche Lösung reducirt.

Um diese Frage zu entscheiden, musste aus dem Verzuckerungsgemisch die Maltose ausgeschieden und das Reduktionsvermögen des zurückbleibenden Dextrins bestimmt werden.

Eigenschaften des Dextrins.

Aus dem Verzuckerungsgemisch wurde die Maltose durch wiederholtes Fällen und Auskochen mit Alkohol und schliessliche dreitägige Gährung entfernt.

Das so erhaltene Dextrin ist ein nicht vollkommen weisses, amorphes, aschehaltiges Pulver.

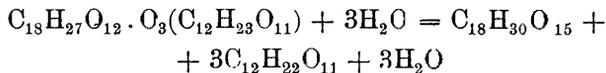
$$[\alpha]_D^{20} = 179.60^\circ, \text{ Reduktionsvermögen } R = 17.65\%$$

Die Elementaranalyse ergab:

$$C = 43.46\% \quad 43.69\% \quad H = 6.68\%_0, \quad 6.72\%_0$$

Erklärung der Zersetzung des Amylogens in 1 Stunde.

Nach der Gleichung:



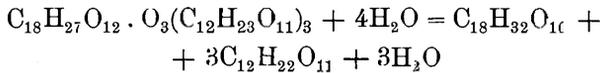
müssen aus 100 Th. Amylogen 67.85 Th. Maltose und 32.14 Th. Dextrin entstehen. Dieses Gemenge wird nun die schein-

bare Anwesenheit von $67.85 + \frac{32.14 \times 17.65}{100} = 73.52\%$ Maltose anzeigen.

Da nun das Reduktionsvermögen des Gemisches eine sehr nahe Zahl, nämlich 74.98% ergibt, so ist dieses Ergebnis als Bestätigung der Richtigkeit obiger Gleichung anzusehen.

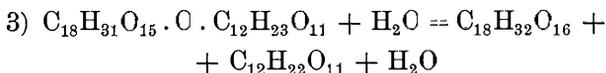
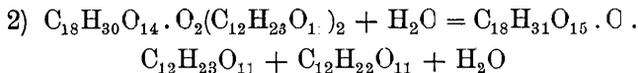
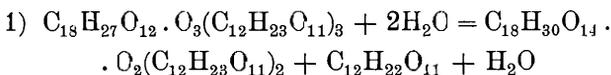
In obiger Gleichung haben wir angenommen, dass das entstandene Dextrin die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_{15}$ hat. Die Elementaranalyse besagt aber, dass dieses Dextrin noch die Elemente des Wassers addirt haben muss; ich gebe deshalb dem Dextrin die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Diese Wasseraddition ist von einer Hydrolyse begleitet gewesen, da man sich eine derartige Addition nicht anders vorstellen kann, und zwar ist diese Hydrolyse eine Carbo-nylhydrolyse, da das Dextrin Fehling'sche Lösung reducirt. Man muss also obige Gleichung entsprechend ändern. Ich gebe ihr nachstehende Gestalt:



Man kann sich leicht vorstellen, dass die Abspaltung der einzelnen Maltosegruppen im Amylogencomplexe successive vor sich geht; es können so mehrere Zwischendextrine entstehen. Wenn man nun bedenkt, dass nicht nur das beständige Dextrin, sondern auch alle Zwischendextrine Fehling'sche Lösung reduciren, so muss man annehmen, dass die Carbonylhydrolyse des Dextrincomplexes bereits im ersten Stadium des Verzuckerungsprocesses eintritt. Dieser Carbonylhydrolyse und der Abspaltung des ersten Maltosecomplexes wird wol das erste Maximum der Intensität des diastatischen Processes entsprechen.

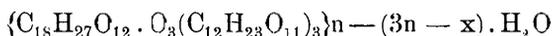
Die einzelnen Phasen dieses Processes kann man durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Den Complex $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{14} \cdot \text{O}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_{11})_2$ nenne ich vorläufig Dextrincomplex I, den Complex $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_{15} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_{11}$ nenne ich Dextrincomplex II und den Complex $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ belege ich mit dem Namen Dextrincomplex III.

Die obigen Auseinandersetzungen betreffen einen einzigen Amylogencomplex. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass die der Hydrolyse unterworfenen Körper aus vielen derartigen Complexen zusammengesetzt sind, weshalb sich die Darstellung des hydrolytischen Vorganges complicirt.

Der allgemeinen Formel aller carbinolhydrolytischen Producte der Stärke gebe ich nachfolgende Gestalt:



In dieser Formel ist x von $0 - 3n$ veränderlich.

Wenn man $x = 0$ setzt, bekommt man die empirische Formel der Stärke, bei $x = 3$ aber die Formel des Amylogens.

Bei Zuhilfenahme dieser Formel können wir uns leicht vorstellen, dass die Hydrolyse so verlaufen wird, dass in einer bestimmten Zeit nicht in allen Amylogencomplexen die Abspaltung der Maltosecomplexe gleich weit fortgeschritten sein wird. In Folge dessen ist es sicher, dass es zwischen dem der Hydrolyse unterworfenen Körper und dem scheinbar stabilen Dextrin eine grosse Zahl von Zwischendextrinen geben wird. Die Dextrine, welche ausschliesslich die Dextrincomplexe I u. II, enthalten werden, können als typische angesehen werden; um sie werden sich alle anderen gruppieren.

Es war vorauszusehen, dass man bei der Isolirung dieser typischen Dextrine auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen wird; ich konnte mich jedoch dieser Aufgabe nicht entziehen, da die Darstellung derartiger Dextrine meiner Theorie eine weitere feste Stütze geben muss.

Darstellung der typischen Dextrine I u. II.

Es war leicht vorauszusehen, dass das Verzuckerungsgemisch die typischen Dextrine dann enthalten wird, wenn der diastatische Process nicht bis zu Ende getrieben ist. Aus dem Verlauf des Processes habe ich auch gleich geschlossen, dass ich meine typischen Dextrine unter den sogen. Erythro-dextrinen werde finden können. Wie sollte ich nun erkennen,

welches der eventuellen Dextrine das typische ist? Es gab für mich in dieser Beziehung bloss ein Anzeichen. Das typische Dextrin I musste bei entsprechend geleiteter diastatischer Verzuckerung in einer Stunde 57·5% und das Dextrin II 40·4% Maltose geben.

Ich verzuckerte einen Stärkekleister bis zur violetten Reaction und versetzte die filtrirte Flüssigkeit noch heiss mit Alkohol. Die ersten grossen Fällungen, die sich mit Jodlösung blau färbten, wurden bei Seite gestellt. Nachdem die von den Fällungen zurückgebliebene, klare Flüssigkeit eine bereits stark rothviolette Färbung gab, wurde sie mit soviel Alkohol versetzt bis eine Trübung entstand, dann wurde diese Lösung auf einige Zeit in einen kalten Raum gestellt. Der nach einiger Zeit entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, entsprechend gewaschen und dann getrocknet. So erhielt ich 8 Fractionen.

Die erste dieser Fractionen gab nach einer einstündigen Verzuckerung scheinbar 69·64%, die siebente aber bloss 56·80% Maltose.

Die erste dieser Fractionen wurde nun von neuem in Fractionen zerlegt; alle waren krystallinisch. Die vier ersten krystallisirten in mikroskopischen, sternförmig verwachsenen Nadeln, die fünfte aber erschien unter dem Mikroskop als aus Sphärokrystallen bestehend. Sowohl die Krystallnadeln als auch die Sphärokrystalle polarisirten das Licht. Die Krystallnadeln waren in kaltem Wasser löslich, die Sphärokrystalle lösten sich erst bei 50°.

Der zweite der krystallinischen Niederschläge gab nach einer einstündigen Einwirkung von Malzauszug scheinbar 67·3% Maltose, während der Dextrincomplex I. $C_{18}H_{30}O_{14} \cdot O_2(C_{12}H_{23}O_{11})_2$; eine scheinbare Menge von $57\cdot5 + \frac{42\cdot4 \times 17\cdot65}{100} = 64\cdot98\%$ Maltose geben sollte.

Es unterlag also keinem Zweifel, dass diese Fraction aus einer sehr grossen Menge des typischen Dextrins I bestand. Dieses Dextrin gibt mit Jodlösung eine karmoisinrothe Färbung.

Die siebente der ersten Fractionen wurde auch fractionirt und in drei neue Fractionen zerlegt, keine dieser Fractionen jedoch war krystallinisch. Die zweite der neuen Fractionen gab nach einer einstündigen Einwirkung von Malzauszug 53·84% Maltose, während der Dextrincomplex II $C_{18}H_{31}O_{15} \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O_{12}$ eine scheinbare Menge von $40\cdot4 + \frac{59\cdot6 \times 17\cdot65}{100} = 50\cdot92\%$ Maltose geben sollte. Diese Fraction enthielt also sehr viel des Dextrins II. Dieses Dextrin gab mit Jodlösung eine braune Färbung.

Die nähere Untersuchung dieser Dextrine habe ich auf später verschoben.

Einwirkung von Malzauszug auf das Dextrin III.

Aus meinem Versuche über die Verzuckerung der Stärke habe ich geschlossen, dass das sogen. stabile Dextrin, das ich vorläufig Dextrin III benannt habe, einer weiteren Hydrolyse unterliegen kann. Es war dies übrigens aus den Untersuchungen vieler Autoren bekannt. Ich stellte mir nun die Frage, wie sich der Dextrincomplex III, dem ich die Formel $C_{13}H_{32}O_{16}$ zuschreibe, bei einer weiteren Hydrolyse verhalten wird. Es war für mich klar, dass dieser Complex nicht ausschliesslich Maltose geben kann; es müsste neben Maltose, wenn diese entstände, auch Glucose gleichzeitig entstehen.

Nun behaupten viele Forscher in Ubereinstimmung mit Dubrunfaut und Cuisinier, dass die Stärke von Diastase schliesslich fast gänzlich in Maltose verwandelt wird. Diese Behauptung ist, wie gesagt, mit der Formel des Dextrincomplexes III und, consequent, auch mit meiner Amylogentheorie nicht vereinbar. Es musste eine Klärung dieser Widersprüche gesucht werden.

Ich unterwarf nun eine Stärkelösung, die mit Formaldehydlösung versetzt wurde, einer diastatischen Verzuckerung, welche über 10 Wochen dauerte. Der Gang der Verzuckerung

wurde kontrollirt. Die Resultate habe ich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Nr	T a g	Scheinbar entstandene Maltosenmenge in % des Amylogens
	Der K o n t r o l l e	
	7/II 12 Uhr Mtgs. Beginn des Versuches	
1	7/II 6 Uhr Nchmttgs	75·32
2	8/II 10 Uhr Vormttgs.	76·42
3	9/II 12 Uhr Vormttgs.	81·09
4	23/II 4 Uhr Nachmttg.	103·72
5	14/III „ „	110·83
6	28/III „ „	117·12
7	13/IV „ „	124·28
8	24/IV „ „	127·20

Dieser Versuch zeigt, dass bei der lange dauernden diastatischen Hydrolyse von Stärke ausser Maltose noch eine stärker reducirende Zuckerart (Glucose) entstanden sein musste. Da nun mehrere Forscher nachgewiesen haben, dass Maltose von Malzauszug nicht verändert wird, musste die Glucose aus dem Dextrin III entstanden sein.

Die endgültige diastatische Zersetzung der Stärke muss daher durch nachfolgende Gleichung dargestellt werden:

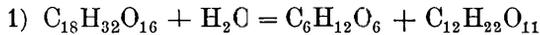


Nach dieser Gleichung sollen 67·85% Maltose und 35·71% Glucose entstehen. Wenn man das Reduktionsvermögen der Maltose = 100 setzt, muss das der Glucose 161·2 gesetzt werden. Das Reduktionsvermögen des Verzuckerungsgemisches nach der vollständigen diastatischen Hydrolyse der Stärke muss also das Vorhandensein

von $67.85 + \frac{35.71 \times 161.2}{100} = 125.4\%$ Maltose angeben.

Die erhaltene Zahl stimmt also mit der theoretischen ziemlich überein.

Es liess sich voraussehen, dass die Zersetzung des Dextrincomplexes in zwei Stadien verlaufen wird, nämlich:



Ich vermuthete gleich, dass die im ersten Stadium eventuell entstehende Hexobiose mit Maltose nicht identisch sein wird, da Maltose von Malzauszug, wie gesagt, nicht angegriffen wird.

Eine Lösung von Dextrin III wurde mit einer Lösung von rein ausgefallter Diastase und Formaldehyd versetzt und durch 21 Tage der Verzuckerung überlassen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung mit Phenylhydrazin untersucht. Ich erhielt dabei reichliche Ausscheidung von Glucosazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 20.3° schmolz und ein in heissem Wasser lösliches Osazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren genau bei 15.3° schmolz, das also unzweifelhaft, der von Lintner als Isomaltosazon angesprochener Körper war.

Wenn man diese Ergebnisse über die diastatische Zersetzung des Dextrincomplexes III zur Erklärung einer derartigen Zersetzung des aus mehreren Complexen bestehenden Dextrins III anwendet, wird man leicht einsehen, dass zwischen diesem Dextrin und der Isomaltose resp. Glucose Zwischenproducte möglich sind, die ein grosses Reduktionsvermögen aber ein verhältnissmässig geringes Drehungsvermögen zeigen werden.

Unter diese Körper werden wohl das Maltodextrin Herzfelds, einige der von verschiedenen Forschern dargestellten Achroodextrine, das α u. β Maltodextrin Ling u. Bakers und die H. Johnson'schen Glucoamyline einzureihen sein.

Die Trennung dieser Körper wird mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden sein, wie die Trennung der höheren Dextrine. Es sollen jedoch hiezu andere Lösungsmittel versucht werden.

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

1. Die Kartoffelstärkekörner bestehen aus einer einheitlichen Substanz, der allein die empirische Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zukommt.

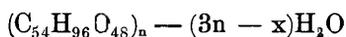
2. Bei der Hydrolyse der Kartoffelstärke hat man zwei Arten zu unterscheiden: Carbinolhydrolyse und Carbonylhydrolyse, je nachdem, durch Anlagerung der Elemente von Wasser eine Anhydridbindung zwischen zwei Carbinolgruppen oder zwischen zwei Gruppen, von denen wenigstens eine eine Carbonylgruppe ist, gelöst wird.

3. Die aus Kartoffelstärke durch kochendes Wasser bei gewöhnlichem und bei Hochdruck, durch Kalilauge und durch Natriumsuperoxyd erhaltenen Körper sind hydrolytische Producte, entstanden durch Carbinolhydrolyse.

4. Das einfachste derartige Product ist das Amylogen, das die Zusammensetzung $C_{54}H_{96}O_{48}$ hat.

Das Molecül der Stärke und aller zwischen Stärke und Amylogen stehenden carbinolhydrolytischen Producte der Stärke besteht aus einer grossen, vorläufig unbestimmbaren Anzahl von Amylogencomplexen, die untereinander anhydridartig verbunden sind. Diese Bindungen finden zwischen Carbinolgruppen statt.

5. Die Zusammensetzung aller dieser Körper kann durch nachstehende allgemeine Formel ausgedrückt werden:



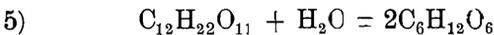
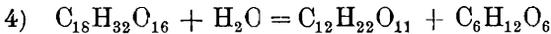
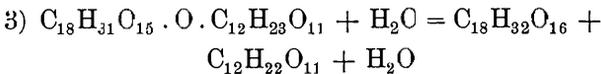
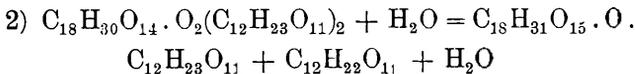
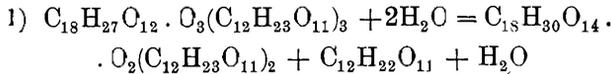
in welcher n unbekannt und x von $0 - 3n$ veränderlich ist.

6. Der Amylogencomplex ist derart zusammengesetzt, dass 3 Maltosecomplexe mit einem 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Dextrincomplex verbunden sind. Der Dextrincom-

plex besteht aus 3 Glucosecomplexen, von denen 2 als Isomaltosecomplexe darin enthalten sind.

7. Bei der Hydrolyse des Amylogenkompleses werden im ersten Stadium alle Maltosecomplexe nach einander abgespalten und der Dextrincomplex bleibt zurück. Bei längerer Einwirkung der Diastase wird dieser Dextrincomplex in Isomaltose und Glucose gespalten und die Isomaltose gibt dann schliesslich auch Glucose.

8. Die einzelnen Stadien des diastatischen Verzuckerungsprocesses der Stärke können durch nachstehende Gleichungen dargestellt werden :



9) Die diastatische Zersetzung der aus vielen Amylogencomplexen bestehenden carbinolhydrolytischen Producte der Stärkesubstanz liefert eine grosse Menge Zersetzungsproducte von Dextrincharacter, von denen diejenigen, welche nur die Dextrincomplexe I, II u. III enthalten als typische gelten können.

Nachtrag.

Unter Anderem beabsichtige ich noch die Zersetzungsproducte des reinen Amylogens zu studieren, da dieselben interessante Eigenschaften zu haben versprechen. Behufs Verständigung auf diesem jetzt etwas erschlossenen Gebiete schlage ich eine Reform der Nomenclatur der bei der diastatischen Verzuckerung der Stärke erhältlichen Körper vor.

Mit dem allgemeinen Namen Dextrin benenne ich alle hydrolytischen Producte der Stärke mit Ausnahme der Zucker.

Die carbinolhydrolytischen Producte benenne ich Amylodextrine. Das nach Abspaltung aller Maltosecomplexe zurückbleibende Dextrin benenne ich Grenzdextrin. Alle zwischen den Amylodextrinen und diesem Grenzdextrin liegenden Producte benenne ich Maltodextrine; diejenigen Dextrine, die aus dem Grenzdextrin bei weiterer Hydrolyse entstehen, mögen Glucodextrine heissen.

Schliesslich erlaube ich mir zu bemerken, dass ich mir die Darstellung meiner Ansichten über die Structur des Amylogencomplexes für die nächste Abhandlung vorbehalte.

28. — A. BOCHENEK: \square dojrzewaniu i zapłodnieniu jaja ślimaka *Aplysia depilans*. (*Die Reifung und Befruchtung des Eies von Aplysia depilans*).

Die befruchteten Eier von *Aplysia*, welche die Grundlage dieser Arbeit bildeten, wurden von Herrn Prof. Dr. H. Hoyer iun. während dessen Aufenthaltes in Neapel in den Monaten April und Mai 1898 gesammelt. Die von einer Gallerthülle umgebenen Eier wurden in Perennyi's Flüssigkeit fixiert, darauf in Alkohol von 70%, sodann von immer steigendem Procentgehalte entwässert, durch Alkohol-Chloroform, Chloroform, Chloroform-Paraffin übergeführt und in reinem Paraffin eingebettet. Die Paraffinblöcke wurden in Schnitte von 7.5 μ zerlegt und diese mittels destillierten Wassers auf Objectgläser serienweise aufgeklebt, sodann mit Heidenhain's Eisen-Alaun-Hämatoxylin gefärbt, mit oder ohne Vorfärbung mit Bordeaux, oder mit Nachfärbung vermittels Eosin. Die Zeichnungen wurden alle mit der Seibertschen apochromatischen Immersion 2mm, Ocular Nr. IV, mit auf 19 ausgezogenem Tubus und der Camera von Zeiss ausgeführt. Einige von ihnen mussten aus 2 Schnitten zusammengestellt werden.

Sie wurden nach Präparaten durch Herrn Johann Barącz angefertigt.

Ausstossung der Richtungskörper.

Die Ausstossung der Richtungskörper und der Befruchtungsprocess verlaufen in den Eiern von *Aplysia* fast gleichzeitig. Das früheste Stadium, das ich beobachtet habe, ist in der Fig. 1. dargestellt. Wir sehen den Eikern mit noch gänzlich unversehrter Kernmembran, während sein Chromatin sich bereits zu den Vorstadien der Mitose anschickt. Neben dem bläschenförmigen Kerne finden wir eine zarte, aber ganz deutliche, achromatische Figur. Wir erblicken hier zwei schwarz tingierte punktförmige Centrosomen, von denen das eine gegen die Ei-peripherie, das andere gegen die Eimitte zu gekehrt ist. Sie sind durch feine Fäden einer zarten, aber über dem Kern doch deutlichen Centralspindel verbunden, und um jedes derselben gruppiert sich unmittelbar eine deutliche Polstrahlung.

Die Lage der Centrosomen und der ganzen mitotischen Figur ist in den Anfangsstadien nicht immer dieselbe, wie in der Fig. 1. dargestellt; sie liegt nicht immer der Peripherie genähert, sondern nimmt oft die Mitte des Eies ein und erreicht erst in einem späteren Stadium die Eioberfläche. Von der Lage der ganzen mitotischen Figur ist natürlich das Aussehen der der Peripherie genäherten Polstrahlung abhängig. Im Falle, wo die Spindel der Eioberfläche genähert ist, kann die Polstrahlung nur einen Teil der Strahlensonne bilden. Der die Mitte der Centralspindel einnehmende Eikern verliert bald seine Membran und die Zugfasern der Spindel verbinden sich mit den in ihm entstandenen Chromosomen. Die Chromosomen ordnen sich sogleich im Aequator der Spindel zum Mutterstern der ersten Richtungsspindel an, 16 an der Zahl; sie erscheinen in diesem Stadium als kleine, kreuzförmige, der Achse der Spindel nach in die Länge gezogene Gebilde. Die Bestandtheile der Spindel, die Zugfasern und die Fasern der Centralspindel kann man jetzt nicht unterscheiden. Erst wenn die getheilten Chromosomen auseinander gerückt sind, und die Zugfasern sich beträchtlich verkürzt haben, treten die Centralspindelfasern ganz genau hervor. Die Fibrillen der Polstrahlungen, die der

Spindel anliegen, kreuzen sich während dieser Stadien sehr schön in der Aequatorialebene der Spindel.

Nunmehr beginnen vor allem Veränderungen an der peripheren Polstrahlung. Ihre Fibrillen verkürzen sich und verschwinden endlich gänzlich.

Die Stelle, an der jetzt das Polkörperchen die Eioberfläche berührt, wird zunächst ziemlich stark eingezogen, so dass sich hier eine trichterförmige Einsenkung bildet. Die bisher ganz schlanke Spindelfigur wird in dieser Zeit mehr tonnenförmig, wobei ihre Längsachse sich ganz beträchtlich verkürzt. Die Einsenkung der Eioberfläche wird ausgeglichen, und es erfolgt bald eine Ausbuchtung, in welche das oberflächliche Polkörperchen mit den ihm anliegenden Chromosomen und einem Theil der Centralspindel eintritt. Die Polstrahlung des in die Ausbuchtung eingetretenen Polkörperchens war schon seit längerer Zeit im Verschwinden begriffen, jetzt hat sie sich gänzlich zurückgebildet. An den Centralspindelfasern lassen sich jetzt im Aequator kleine Verdickungen wahrnehmen, es sind dies die als Zellplatte bekannten frühesten Anlagen des zukünftigen Zwischenkörpers.

Seit dem Momente, wo die halbe Spindel in die Ausbuchtung übergetreten ist, schnürt sich die Eioberfläche ein, so dass sie die Centralspindel ringförmig zusammendrückt. Schliesslich bleibt der Richtungskörper nur durch den Zwischenkörper mit der Eizelle in Verbindung. Fig. 5.

Die im Ei zurückgebliebene Hälfte der karyokinetischen Figur beginnt sogleich sich zur Bildung der zweiten Richtungsspindel vorzubereiten; als erstes Zeichen hiervon erblicken wir die Theilung des im Ei verbliebenen Centrosomas. Zwischen den beiden Tochtercentrosomen entsteht eine anfangs kleine, dann aber schnell anwachsende Centralspindel. Die Achse der neu entstehenden Spindel bildet zunächst mit dem ihr entsprechenden Eiradius einen geraden Winkel, bei ihrer weiteren Entwicklung führt sie aber eine Drehung in dem Sinne aus, dass sie anfangs in eine paratangientiale Richtung (Fig. 6), gelangt, sodann aber sich in einen Eiradius einstellt. (Fig. 7). Es

kommt zu einer Reconstruction des Eikernes während dieser Zeit gar nicht, sondern die Chromosomen, die zunächst der Oberfläche der sich neu bildenden Spindel anliegen, gelangen in die Aequatorialebene und ordnen sich zum Mutterstern an. Die Zahl der Chromosomen ist, so wie in der ersten Spindel, 16. Die so entstandene Figur weist keine principiellen Unterschiede von der ersten Richtungsspindel auf, sie ist nur oft mehr als um die Hälfte kleiner, als dieselbe.

Auch der weitere Process ist dem beim ersten Richtungskörper beschriebenen Vorgang ganz analog. Er endet gleichfalls mit der Bildung eines starken kreisförmigen Zwischenkörpers, der noch lange Zeit während der weiteren Befruchtungsvorgänge fortbesteht. Die Zahl der Richtungskörperchen ist stets zwei, das erste von ihnen zeichnet sich gewöhnlich durch seine bedeutendere Grösse aus. Die in den ersten Richtungskörper übergetretenen Spindelfasern bleiben in ihm noch lange Zeit erhalten (Fig. 11, 14, 17, 18, 21, 22), das Polkörperchen ist aber nicht mehr zu sehen. Seine Chromatinbestandtheile bilden manchmal einen kleinen bläschenförmigen Kern, öfters kommt es aber zur Bildung eines einheitlichen Kerns nicht, sondern bleiben die Chromosomen als kleine Chromatinstücke im Richtungskörper zerstreut. Der erste Richtungskörper kann in seltenen Fällen einer Theilung unterliegen. Im zweiten, viel kleineren Richtungskörper bildet das Chromatin gewöhnlich einen kreisförmigen Kern. Aus dem ersten Richtungskörper konnte ich an der Stelle des Zwischenkörpers einen dünnen Faden heraustreten sehen. (Fig. 13, 18, 21, 22). Der Faden, der manchmal an die Eizelle, das andere mal an den zweiten Richtungskörper herantrat, endete öfters auch ganz frei unweit seiner Abgangsstelle.

Abnorme Bilder der Richtungsspindel habe ich öfters beobachtet. Es waren Anomalien der Lage der Spindel, so wie auch mehrpolige Spindelfiguren. Eine ganz häufige Anomalie der Spindellage war die, dass beide Centrosomen an der Eioberfläche lagen, während die Spindel eine Eiseccante bildete. Ein Beispiel einer dreipoligen Spindel ist in Figur 8. abge-

bildet. Die Spitzen des Dreiecks sind durch Centrosomen eingenommen, den drei Seiten des Dreiecks entsprechen ganz scharf angedeutete Centralspindeln. Die Chromosomen liegen den Spindeln an und bilden eine grössere Anhäufung von Chromatin in der Mitte der Dreiecks. In der Figur ist die Basis des Dreiecks der Eimitte zugekehrt; in anderen Fällen befand sich die Basis mit den zwei Centrosomen an der Oberfläche des Eies. Als Entstehungsursache einer solchen Spindelfigur dürfte wohl eine frühzeitige Theilung des inneren oder äusseren Polkörperchens angesehen werden.

Der ganze durch jede Richtungsspindel eingenommene Eiabschnitt unterscheidet sich von dem ganzen Ei durch seinen helleren Farbenton, da er immer von grösseren Deutoplasmamassen frei bleibt. Das ganze Ei ist hingegen im Übrigen von verschiedenen grossen Deutoplasma-Kugeln ausgefüllt. Die Kugeln, die sich mit Eisen-Alaun-Hämatoxylin schwarz färben, bieten je nach dem Differenzierungsgrade verschiedene Bilder. Manche von ihnen sind noch ganz schwarz, in anderen ist die Corticalschicht entfärbt, während das Centrum noch ganz schwarz erscheint, bei weiterer Differenzierung endlich ist die ganze Hauptmasse der Kugel entfärbt, in ihrem Inneren gewahrt man aber eine kleine Zahl von schwarzen Fäden oder Körnchen, so dass das ganze Gebilde einen Kern mit Chromatingerüst nachahmen kann.

Die Befruchtung.

Der in das Ei eindringende Samenfaden gelangt in das Ei mit seiner ganzen Geissel, ähnlich wie dies schon für andere Gasteropodeneier beschrieben wurde. Die Verfolgung der Schicksale der Geissel bietet bei *Aplysia*, der grossen Deutoplasmamassen wegen, viel Schwierigkeit und liefert selten befriedigende Bilder. Einige Zeit ist sie noch in der Eizelle sichtbar, verschwindet aber sodann in dem sie umgebenden Plasma. Der während des Eindringens scharf zugespitzte Sperrmakopf beginnt, gleich nachdem er ins Ei eingedrungen ist,

aufzuquellen. Er bildet ein Komma-artiges, tief schwarzes Gebilde, das durch das dünne Mittelstück mit der Geißel verbunden ist. An dem der Geißel näher liegenden Mittelstückende erblickt man an Eisenhämatoxylinpräparaten ein kleines schwarzes, nicht ganz punktförmiges, sondern eher scheibenförmiges Körperchen (Fig. 9, 10), das seiner Lage und seiner färberischen Reaction nach, als Centrosoma gedeutet werden muss. Es entspricht auch gänzlich der Gestalt des von Godlewski für *Helix pomatia* beschriebenen Centrosomas des Samenfadens.

Der Spermakopf, der mit seinem Centrosoma durch das Mittelstück verbunden ist, liegt anfangs näher der Eimitte, als das Centrosoma, später aber sehen wir ein ganz umgekehrtes Verhältniss (vgl. Fig 9 und 10); es hat sich also bereits in einem frühen Stadium die typische Drehung des Samenfadens vollzogen. Wenn dieselbe trotzdem etwas später erfolgt, als in anderen Eiern, so ist dies den grossen Deutoplasmamassen zuzuschreiben, da sie einer schnellen Umdrehung grosse Hindernisse bieten. In den weiteren Stadien nimmt der Spermakopf eine kugelige Gestalt an und ist an Hämatoxylin-Eisen-Alaun-Präparaten von den ihn umgebenden Dotterkugeln sehr schwer zu unterscheiden. Um ihn weiter verfolgen zu können, musste ich während dieser Stadien andere Tinctionen, die die Deutoplasmakugeln nicht mitfärbten, anwenden. So wandte ich reines Hämatoxylin, Gentianaviolett, und Methylgrün an. Alle diese Tinctionsmittel liessen den Spermakopf deutlich erkennen, das Centrosoma blieb natürlich ungefärbt. Wenn der bereits bläschenförmige Spermakern in das von Dotter freie Gebiet vorgedrungen ist, erblickt man gleich in seiner Nähe, gewöhnlich schon zwei von Strahlungen umgebene Centralkörperchen. Sie haben die Gestalt kleiner drehrunder Körnchen, die das Centrum und den Ansatzpunkt für die Strahlen bilden.

Den weiblichen Kern haben wir gleich nach der Bildung des zweiten Richtungskörpers verlassen. Die im Ei zurückgebliebenen Chromosomen bilden bald einen kleinen, meist deutlich gelappten Kern. Das Centrosoma, das noch bis in die letzten Sta-

dien der Anaphasen der Richtungskörperbildung deutlich war, schwindet spurlos, und nur ein kleiner Rest der mit ihm zugrundegehenden Strahlung deutet noch eine Zeit lang seine frühere Lage an.

Die anfangs sehr kleinen Vorkerne beginnen nun gleichmässig aufzuquellen. Sie bieten in ihrer gegenseitigen Lage verschiedene Differenzen dar. Wenn das Spermatozoon am vegetativen Pole des Eies eingedrungen ist, so arbeitet sich der Spermakern durch die ganzen Deutoplasmamassen hindurch und steigt gegen den am animalen Pole liegenden Eikern empor. Die Copulationsebene der beiden Vorkerne liegt dann dem Eiaequator parallel. Die Centrosomen und ihre Strahlungen gelangen in die Copulationsebene und nehmen eine symmetrische Stellung den beiden Kernen gegenüber ein (vgl. Fig. 11, 12, 13, 14). Wenn aber der Samenfaden näher dem späteren animalen Pole eingedrungen ist, rückt der männliche Kern von der Seite an den weiblichen Vorkern heran. Die Copulationsebene bildet sodann mit dem Aequator einen spitzen oder sogar rechten Winkel. Die Lage der Centrosomen und die zwischen ihnen sich entwickelnde Spindel ist in diesem Falle sehr verschieden, wie dies die Fig. 17, 18, 19 illustrieren. Wie hieraus ersichtlich, können wir keine typische Lage der Vorkerne zu einander, und mithin auch keinen typischen Verlauf der Copulationsebene feststellen. Hierin spricht sich ein Gegensatz zwischen dem befruchteten Ei von *Aplysia* und den befruchteten Eiern (mit ungleichmässig vertheiltem Dotter) der meisten anderen Thiere aus, bei denen stets der Befruchtungsvorgang mit der Einstellung der Centrosomen und der achromatischen Figur in eine typische, stets gleich verlaufende Copulationsebene endet.

Die beiden ganz nahe an einander liegenden Vorkerne fließen in diesen Stadien nie zusammen, so dass sich auch die Differenzierung der Chromosomen in jedem ganz selbständig vollzieht. In vielen Fällen konnte ich einen bedeutenden Unterschied in ihrem Entwicklungsgrade beobachten. So kann sich der männliche Vorkern, wie es die Fig. 16 zeigt,

schon in Chromatinschleifen umwandeln und seine Kernmembran verlieren, während der weibliche noch intact an seiner Stelle verharret. Die Ausbildung der Chromosomen und die Auflösung der Kernmembran erfolgt auch verschieden schnell, ohne zeitliche Abhängigkeit von der Entwicklung der achromatischen Figur. So stellen die Fig. 15, 16, 20. Bilder dar, wo die achromatische Spindelfigur noch eine schiefe Lage einnimmt und sich noch nicht, wie dies im Muttersternstadium stets zu sehen ist, paratangential aufgestellt hat; trotzdem sehen wir beide Vorkerne bereits in ihre Chromatinschleifen aufgelöst.

Die weiblichen wie die männlichen Chromatinschleifen liegen zunächst nach dem Schwund der Kernmembranen ganz gesondert. Erst später werden sie durch die Wirkung der Zugfasern in die Äquatorialebene zum Mutterstern der ersten Furchung eingestellt.

Mit der Bildung der Furchungsspindel ist der Befruchtungsprocess abgeschlossen, und es beginnt seit dieser Zeit die Furchung nach den Regeln der typischen Mitose.

Polyspermie konnte ich niemals wahrnehmen.

Was die Herkunft der Centrosomen der ersten Furchungsspindel betrifft, kann für *Aplysia* kein Zweifel bestehen. Sie stammen von dem am Spermakopf schon in den ersten Stadien nach seinem Eindringen sichtbaren Spermacentrosoma.

Die Centrosomen haben von dem Augenblick an, wo die Strahlungen sich entwickelt haben, die Gestalt kleiner runder, sich mit Eisen-Alaun-Hämatoxylin schwarz färbender Körnchen und erscheinen in unmittelbarer Verbindung mit den Protoplasmastrahlen. Diese Gestalt und dieses Verhältnis zu den Strahlen behalten die Centrosomen während aller folgenden Stadien der achromatischen Figur bei. Eine Vergrößerung der Centrosomen zu grösseren Kugeln konnte während keines Stadiums beobachtet werden.

Die nach der Bildung des Muttersterns sehr mächtigen Polstrahlungen schieben das ganze Deutoplasma dem unteren

Eipole zu. Es entsteht noch viel ausgesprochener, als zur Zeit der Richtungskörperbildung, ein scharfer Unterschied zwischen dem animalen und vegetativen Pole. Der animale Pol ist ganz hell, er enthält zwischen den Protoplasmastrahlen nur die feinsten Deutoplasmakörnchen; an dem vegetativen dagegen finden wir die ganze Masse des grosskugeligen Deutoplasmas angesammelt.

Die Centrosomen der Furchungsspindel theilen sich sehr schnell, so dass noch im Muttersternstadium sehr oft an den Polen je zwei Centrosomen zu sehen sind. Die Centralspindelfasern, die während der Metakinese deutlich sichtbar wurden, weisen im Aequator die charakteristischen Verdickungen auf; dieselben werden durch die zunächst vom animalen Pole eindringende erste Theilungsfurche stark eingedrückt; und da die erste Furche am animalen Pole sich nicht nur viel früher zu entwickeln beginnt, als am vegetativen, sondern auch sehr rasch in's Eiinnere vordringt, so wird der aus den Verdickungen der Centralspindelfasern entstandene Zwischenkörper bis an die Grenze zwischen dem feinkörnigen Protoplasma und dem mit grossen Deutoplasmakugeln ausgefüllten Zelltheil vorgeschoben. Die Centralspindel erleidet dadurch die für die Telophasen charakteristische Verbiegung.



Nakładem Akademii Umiejętności
pod redakcją Sekretarza generalnego Stanisława Smolki.

Kraków, 1899. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

17 Czerwca 1899.

PUBLICATIONEN DER AKADEMIE
1873—1898.

Buchhandlung der polnischen Verlagsgesellschaft
in Krakau.

Philologische und historisch-philosophische Classe.

- »Pamiętnik Wydziału filolog. i hist.-filozof.« (*Denkschriften der philologischen und historisch-philosophischen Classe*), 4-to, Bd. II—VIII (38 Taf. Bd. I. vergriffen) — 30 fl.
- »Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydziału filolog.« (*Sitzungsberichte und Abhandlungen der philologischen Classe*), 8-vo, Bd. II—XXVII (7 T. Bd. I. vergriffen) — 89 fl.
- »Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydziału historyczno-filozoficznego.« (*Sitzungsberichte und Abhandlungen der historisch-philosophischen Classe*), 8-vo, Bd. III—XIII, XV—XXXVI (61 Tafeln, Bd. I. II. XIV. vergriffen).—98 fl.
- »Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Berichte der kunsthistorischen Commission*), 4-to, 5 Bde u. 1—3 Hefte des VI Bd. (114 Tfl., 713 Holzschn.) — 35 fl. 50 kr.
- »Sprawozdania komisji językowej.« (*Berichte der sprachwissenschaftlichen Commission*), 8-vo, 5 Bände. — 13 fl. 50 kr.
- »Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Archiv für polnische Literaturgeschichte*), 8-vo, 9 Bände. — 25 fl. 50 kr.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae atinorum usque ad Ioannem Cochanovium, 8-vo, 3 Bände.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 2 fl. — Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 3 fl. — Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 1 fl. 50 kr.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothek der polnischen Schriftsteller XVI u. XVII Jh.*) 8-o, 35 Lieferungen. — 21 fl. 40 kr.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, gr. 8-vo, 15 Bände. — 81 fl.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 10 fl. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokolowski et J. Szujski; A. Lewicki 16 fl. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 15 fl. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 5 fl. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 10 fl. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 10 fl. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 5 fl. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski, 5 fl. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 5 fl.

Scriptores rerum Polonicarum, 8-vo, 11 Bände. (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI.) — 37 fl.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 3 fl. — Vol. II, Chronicorum Bernardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 3 fl. — Vol. III, Stephani Medeksa commentarii 1654—1668 ed. Serebyński. 3 fl. — Vol. VII, X, XIV, Annales Domus professaee S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 7 fl. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokolowski. 2 fl. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski 7 fl. — Vol. XVI, Stanislai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 3 fl.

Collectanea ex archivo Collegii historici, 8-vo, 8 Bde.— 24 fl.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, gr. 8-vo, 15 Bände. — 78 fl.

Vol. I, Andr. Zbrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 5 fl. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 10 fl. — Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum

exterarum Gallicii 1674 — 1683 ed. Waliszewski. 15 fl. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanislai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 15 fl. — Vol. VI, Acta Regis Ioannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 5 fl. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1 et 2), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 20 fl. — Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrenensis ed. Kluczycki. 5 fl. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 3 fl.

Monumenta Poloniae historica, gr. 8-vo, Bd. III—VI. — 51 fl.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wislocki. T. I. 8-vo. — 7 fl. 50 kr.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Alte Rechtsdenkmäler Polens*), 4-to, Bd. II—X. — 36 fl.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 6 fl. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 3 fl. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 3 fl. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 3 fl. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 3 fl. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clenodiales ed. Ulanowski. 6 fl. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 8 fl. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 3 fl. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 1 fl.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 4 fl.

Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe.

»Pamiętnik.« (*Denkschriften*), 4-to. 17 Bände (II—XVIII 178 Tafeln, Band I vergriffen). — 85 fl.

»Rozprawy i Sprawozdania z posiedzeń.« (*Sitzungsberichte und Abhandlungen*), 8-vo, 33 Bände (241 Tafeln). — 136 fl. 50 kr.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Berichte der physiographischen Commission*), 8-vo, 29 Bände: III. VI. — XXXIII. Band I. II. IV. V vergriffen. (59 Tafeln). — 117 fl. 25 kr.

»Atlas geologiczny Galicyi,« (*Geologischer Atlas von Galizien*) fol. bisher 7 Hefte, 35 Tafeln. — 29 fl.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Berichte der anthropologischen Commission*), 8-vo, 18 Bände (II—XVIII., Band I vergriffen, 100 Tafeln). — 62 fl. 50 kr.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Anthropologisch-archeologische und ethnographische Materialien*), in 8-vo, Bände I—III (25 Tafeln, 10 Karten und 60 Holzschn.). — 10 fl.

Świętek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnią.« (*Ueber die Bevölkerung der an der Raba gelegenen Gegenden*), 8-vo, 1894. — 4 fl. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Geschichte der polnischen Infanterie*), 8-vo, 1893. — 2 fl. 60 kr. — »Historia jazdy polskiej« (*Geschichte der polnischen Cavallerie*) 8-vo, 1894. — 3 fl. 50 kr. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Genealogie der Piasten*), in 4-to, 1896. — 10 fl. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie zur Geschichte Polens*), in 8-vo, B. I u. II Heft 1—2, 1891—6. — 7 fl. 80 kr. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoene Wroński, sein Leben und seine Werke*), lex. 8-vo, 1896. — 4 fl. Federowski M. »Lud białoruski.« (*Die Weissruthenen*), in 8-vo, 1897. — 3 fl. 50 kr.

»Rocznik Akademii.« (*Almanach der Akademie*), 1874—1898, 25 Bde. (1873 vergriffen) — 15 fl.

»Pamiętnik piętnastoletniej działalności Akademii.« (*Gedenkbuch der Thätigkeit der Akademie 1873—1888*), 8-vo, 1889. — 2 fl.