

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

1882. Heft III.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1882.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 6. Mai 1882.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber Ameisensäure.“

Es kann als entschieden betrachtet werden, dass die in den Giftorganen der Brennstacheln niederer Thiere nachgewiesene Ameisensäure darin als freie Säure auftritt; dagegen ist es wahrscheinlich, dass die in den Geweben, im Pancreas, der Thymusdrüse, in den Muskeln, im Gehirn gefundene Ameisensäure an Salzbasen gebunden ist. In den Haaren vieler Raupen, besonders aus der Familie der Pelzspinner, wie die Prozessionsraupe, grosse Schwammraupe u. a. ist von Will concentrirte Ameisensäure auf das Bestimmteste nachgewiesen worden, von welcher die Reizung auf die Epidermis herrührt.

Nach Leunis ¹⁾ dringen diese Raupenhaare, welche wahrscheinlich nach Willkür abgeschüttelt werden können, leicht in die Haut ein, besonders an feuchten Stellen derselben und verursachen brennendes Jucken und heftige Entzündung. Nach vorliegenden Beobachtungen erhält sich die reizende Eigenschaft der Haare, welche Ameisensäure eingeschlossen enthalten, sogar nach dem Absterben der Raupe. Hiefür

1) Synopsis der Naturgeschichte des Thierreichs. 1860,

würde auch die Mittheilung sprechen,¹⁾ dass Besucher der Raupensammlung des Naturforschers Reaumür von einem Exantheme am Halse befallen worden. „Manche haarige Raupen machen Jucken und Brennen auf der Haut, wenn man sie berührt und oft selbst Röthe und Geschwulst. Es rührt diess von feinen Härchen her, die auch, wenn sie in der Luft herumschweben, ähnliche Zufälle erregen. Mehrere Frauen, welche das Raupenmagazin des Naturforschers Reaumür besuchten, erhielten einen Ausschlag am Halse.“ Nicht minder stimmt hiemit meine Beobachtung überein, dass die Haare durch Kälte getödteter Raupen die Eigenschaft der Reizung noch bewahrt hatten. Es waren zu dem Ende Fichtenraupen in eine Glasröhre gebracht und dieselbe durch Einstellen in eine Kältemischung auf 20° C. abgekühlt worden.

Nach Oken²⁾ besitzt die gesellige Fichtenraupe in besonders hohem Grade die Eigenschaft, auf der Epidermis Reizzustände hervorzubringen. „Man bekömmt Jucken im Gesicht, wenn man sie nur eine Zeitlang in der Nähe ansieht.“ Diess hängt wohl damit zusammen, dass die kleinen wahrscheinlich abgebrochenen Haare in der Atmosphäre wolkenähnlich herumschweben, in die Haut dringen, sobald sie darauffallen und dadurch ein Brennen wie Nesseln veranlassen. Hierher gehört auch die Warnung zur Vorsicht bei Untersuchung der Raupennester (a. a. O.). „Zerzt und reibt man viel daran, so spürt man bald zwischen den Fingern und oft an den Augen ein heftiges Jucken, worauf eine Entzündung erfolgt und ein Triefen der Augen. Die Haare, welche in dem Gespinnste der Raupen stecken, sind so fein, dass sie herumfliegen, wenn man die Nester mit einem Stocke zerreisst und Ausschläge auf der Haut verur-

1) J. C. Leuchs: Haus- und Fabrikschatz. Nürnberg 1862. S. 568.

2) Allgemeine Naturgeschichte. B. V. S. 1160.

sachen.“ Ehe sich aber die Raupen eingesponnen ist nach Oken nichts von der Behandlung der Nester zu fürchten.

Meines Wissens war Cadet der Erste, welcher zur Untersuchung der abgelegten Häute einiger Raupen und Larven, mehrerer Lepidoteren u. a. aufgefordert hat,¹⁾ indem er bereits ohne wohl von der Ameisensäure Kenntniss gehabt zu haben die hiedurch hervorgebrachte Reizung der Epidermis zum ersten Male nicht ausschliesslich mechanischem Einflusse, sondern der Wirkung eines in den Haaren enthaltenen „reizenden Prinzipes“ in richtiger Annahme zuschreiben zu dürfen glaubte. „Die chemische Analyse dieser Raupen ist sehr zu wünschen, um das scharfe und reizende Prinzip, welches diesen Thieren gemeinschaftlich sein könnte, untersuchen zu können und um sie nach ihren mehr oder weniger ausgezeichneten Wirkungen auf das Hautorgan zu ordnen.“

Aber nicht nur im Thierreiche, auch im vegetabilen Reiche kömmt, wie man weiss, Ameisensäure vor und hier wahrscheinlich im freien Zustande, da man sie aus den Brennesseln und aus den Fichtennadeln durch Destillation mit Wasser darstellen kann. Vor einiger Zeit habe ich auf ein gegenwärtig im Handel vorkommendes Präparat, von *Negretia pruriens* herrührend, aufmerksam gemacht.²⁾ Dasselbe besteht aus einem Pulver, dem Ansehen nach braune Haare, welches in die Haut eingerieben, heftiges Brennen und Jucken veranlasst. Gleichzeitig entsteht ein pustelartiger Hautausschlag, der indess bald wieder von selbst oder durch Behandeln mit Glyceriusalbe verschwindet. Die Pflanzengattung, von welcher dieses Pulver abstammt, wird in den meisten Pflanzencatalogen als Topf- und Warmhauspflanze angeführt unter verschiedenen Bezeichnungen: Ne-

1) Trommsdorf's Journal. B. XXII S. 147.

2) Oesterr. landw. Wochenblatt 1881. Nr. 11.

gretia seu Dolichos pruriens, dann unter den Namen: Mucuna pruriens, auch Stizolobium pruriens (englisch Common Cow-itch, Stinging Cowitch, französisch Le mucuna irritant, le pois à gratter, deutsch Juckbohne, juckende Fasel, stechende Fasel, Kratzbohne, Kuhkratze). Oken beschreibt die Juckbohne als weitlaufendes Kraut oder Strauch; sie kennzeichnet sich durch sehr stechende Borsten an den Hülsen. Er unterscheidet drei Arten, die amerikanische, Negretia urens, deren Hülsen spannenlang, voll brauner Borsten sind, welche bei Berührung leicht abbrechen und heftiges Brennen nebst Blasenziehen hervorbringen. Die Hülsen enthalten drei Bohnen. Früher wurden die Borstenhaare in Amerika mit Melasse als mechanisch wirkendes Wurmmittel angewendet. Die indische Negretia pruriens in Ost- und Westindien; ihre Hülsen sind fingerlang und fingerdick, voll gelber äusserst brennender Haare. Die Hülse enthält sechs bittere schwarze Bohnen mit gelben Strichen oder Flecken. „Man braucht sie zu nichts, als zu dummen Spässen, indem man die feinen Haare von den Hülsen schabt, in Büchsen, Bambus oder Papierdüten aufbewahrt, um sie gelegentlich Jemanden in die Kleider zu blasen oder in das Bett zu streuen, wo sie dann unerträgliches Jucken, Verdross, oft Streit und Schlägereien verursachen.“ Endlich die ostindische Negretia gigantea. Die drei bis fünf Bohnen sind fast scheibenförmig und sollen äusserst giftig sein. Die rothgelben Haare der Hülse bewirken heftiges Brennen. Kein Brasilianer badet in einem See, in welchem er die Hülsen solcher Pflanzen bemerkt. Nach diesen Angaben scheint die Kenntniss der Juckbohne in Europa ziemlich neu zu sein. Es ist mir auffallend, dass sanitätspolizeiliche Behörden es noch nicht in Erwägung gezogen haben, „ob diese Brennhaare durch den Handel allgemein zu verbreiten gestattet sein dürfe.“

Auf Platinblech erhitzt verbrennen diese Haare unter

Zurücklassung einer weissen Asche ohne den charakteristischen Geruch nach animalischer Substanz zu entwickeln. In einem Proberohr verkohlt zeigen die Destillationsprodukte schwach ammoniakalische Reaktion. Die mikroskopische Untersuchung hat das Pulver speciell als Brennhaare der in Brasilien wachsenden Bohne ergeben, deren Hülse aussen mit zahlreichen Haaren oder Borsten bedeckt ist. Diese Bohnen gehören zur natürlichen Pflanzenordnung der Papilionaceen und zur Gruppe der Phaseolen.

Die ausserordentlichen Reizeffekte, welche diese vegetabilen Haare auf die Epidermis auszuüben im Stande sind, veranlassten mich, dieselben auf einen Gehalt an Ameisensäure zu prüfen. Die Haare auf feuchtem Lakmuspapier zerrieben zeigen nur schwach saure Reaktion, ebenso zeigt verdünnte Lakmustinktur mit den zerkleinerten Haaren behandelt nur schwache Röthung; in etwas grösserer Menge mit Wasser destillirt ergab das Destillat allerdings Spuren von Ameisensäure, aber immerhin nur Spuren. Wenn nun auch diese äusserst geringe Menge Ameisensäure mit zur Reizung der Epidermis beiträgt, so scheint mir in diesem Falle die ungewöhnlich energische Wirkung mehr mechanischer Natur zu sein, da ja auch gesponnenes Glas in gewisser Vertheilung ähnlich wirkt. Die ganz weisse Asche der Brennhaare ist reich an Kieselsäure, und diesem Gehalte hat man schon wiederholt Veranlassung genommen, die Wirkung der Brennesseln auf die Epidermis in vorwaltendem Grade zuzuschreiben. Die Spitze der Brennesselbrennhaare ist wegen ihres grossen Kieselsäuregehaltes glasartig spröde; sie dringt daher schon bei leichter Berührung in die Haut ein, bricht ab, die Ameisensäure ergiesst sich in die Wunde und bewirkt das bekannte brennende Gefühl. Aeschert man die Brennhaare ein, zieht aus der Asche durch verdünnte Salzsäure die löslichen Mineralbestandtheile

aus, so bleibt ein Kieselskelett übrig.¹⁾ Eine ähnliche combinirte Wirkung von Kieselsäure und Ameisensäure dürfte auch hier der Fall sein. Ueber die Quantität der in den Brennesseln nachgewiesenen Ameisensäure sind mir keine speciellen Angaben bekannt, es ist daher wohl möglich, dass sehr geringe Mengen Ameisensäure schon im Stande sind, heftiges Brennen auf der Haut zu erzeugen, namentlich dann wenn dieselbe durch das Eindringen spröder glasartiger Spitzen verwundet ist. Die in den von mir untersuchten Haaren der *Negretia pruriens* vorhandene Ameisensäure ist, wie schon bemerkt, äusserst geringfügig und es muss vorläufig dahingestellt bleiben, in welchem Maasse derselben eine einigermassen ausgiebige Mitwirkung bei dem Reize auf die Epidermis zugeschrieben werden dürfe. Jedenfalls müsste für diese Annahme die Ameisensäure im freien concentrirten Zustande enthalten sein. In diesem Zustande gehört sie bekanntlich zu den ätzendsten Materien. Ein Tropfen auf eine weiche Stelle der Haut gebracht verursacht unerträgliche Schmerzen, die Stelle wird weiss, schwillt zu einer Blase an oder zieht sich zu einen Schorf zusammen, wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre.²⁾

Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate, durch Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin — vorläufig ein noch nicht völlig aufgeklärter Vorgang — macht die weite Verbreitung dieser Säure im Thier- und Pflanzenorganismus einleuchtend. Abgesehen von ihrem schon erwähnten Vorkommen in den Brennhaaren einiger Thiere und Pflanzen (Urticeen) und von dem Vorkommen in animalischen Sekreten und parenchymatösen Säften ist sie in Mineralquellen, im sogenannten

1) Ebermayer, Chemie der Pflanze 1882. S. 284.

2) Liebig, Handbuch der Chemie. S. 892.

Mineralmoor, im Guano nachgewiesen worden. Im Pflanzenreich ist die Ameisensäure ausser dem schon erwähnten Vorkommen in den Nadeln, in der Rinde, im Holze von *Pinus abies* (Fam. Abietineae) und in den Urticeen, im Safte von *Semper vivum tectorum* (Fam. Crassulaceae), von Döbereiner¹⁾ in den Früchten der Tamarinden und *Sapindus Saponaria* von Gorup²⁾ erkannt worden.

Ich möchte hier noch auf ein wie mir scheint wenig berücksichtigtes Vorkommen der Ameisensäure aufmerksam machen, nämlich auf das Vorkommen der Ameisensäure im Honig. Eine jede Sorte frischen nicht durch Behandeln mit Wasser in der Wärme gereinigten Honigs zeigt saure Reaktion, indem er mit Lakmustinktur vermischt deutlich rothe Färbung ergibt. Die Säure, welche dem Honig die Eigenschaft Lakmus zu röthen ertheilt, mag Ursache sein, dass ein Theil des Honigzuckers in amorphen oder flüssigen Zucker umgewandelt wird. Diese Säure, welche von Trommsdorf als Apfelsäure, von Köhnke als Milchsäure bezeichnet wurde, ist von Martius im Havannahonig als Ameisensäure erkannt worden.

Nach meinen bisherigen Versuchen ist in jeder nicht gereinigten Honigsorte Ameisensäure vorhanden. Destillirt man Honig mit Wasser, so geht eine saure Flüssigkeit über, welche deutlich salpetersaures Silber reducirt. Indessen ist die saure Reaktion nicht ausschliesslich von der flüchtigen Ameisensäure herrührend. Honig stark erhitzt in einem Proberohre bis zur Bräunung, wobei die Abscheidung der flüchtigen Säure, welches sich durch Rothfärbung eines darüber gehaltenen Lakumpapieres zu erkennen gibt, vor sich geht, reagirt noch deutlich sauer. Hiernach sind also neben der flüchtigen Ameisensäure jedenfalls noch fixe Säuren

1) Schweigger's Journal 63. 368.

2) Repertorium der Pharmacie. 4. 29.

vorhanden. Ausser Milch- und Apfelsäure, welche, wie ich gefunden, in keiner von mir bis jetzt untersuchten Honigsorten gänzlich mangelten, habe ich in manchen Fällen, namentlich in älterem Honig, unzweifelhaft Oxalsäure nachweisen können.

Die Säure-Durchschnittsmenge der in verschiedenen von mir untersuchten Honigsorten beträgt nach meinen vorläufigen Bestimmungen 0,1 Proc. Das Vorkommen der Ameisensäure im Honig ist nach meinem Dafürhalten für die Conservirung desselben nicht ohne Bedeutung. Mit Hefe versetzte Traubenzuckerlösung zeigt bekanntlich keine Gährungserscheinungen, wenn derselben vorher eine Spur Ameisensäure zugesetzt ist, auch in einer Atmosphäre von Ameisensäure treten die Gährungserscheinungen nicht ein. Sogar in einer schon in voller Gährung begriffenen Flüssigkeit hört sofort jede Gährungsbewegung auf durch Zusatz eines Tropfens Ameisensäure.

Auffallend ist ferner die Einwirkung der Ameisensäure auf den Keimprozess. Sie verhindert das Keimen vollständig auch in grosser Verdünnung. In einer Luft, die nur sehr wenig Ameisensäure Dämpfe enthält, keimen Samen nicht, erhalten auch ihre Keimfähigkeit in der Folge nicht wieder, wenn sie längst der Einwirkung der Ameisensäure entzogen. Der nachtheilige Einfluss einer Substanz, die so vielfältig in der Natur vorkömmt, auf die Keimung, ist wie mir scheint eine auffallende Thatsache.

Aus dem Gehalte des Honigs an conservirender Ameisensäure erklärt sich eine ältere Erfahrung, dass gereinigter Honig viel schneller in Gährung übergeht und verdirbt, als roher Honig. Diess rührt ganz entschieden von einem Gehalte des Honigs an Ameisensäure einerseits und einem Mangel an dieser Säure andererseits her, da selbstverständlich durch Reinigen der Honig von Ameisensäure befreit wird. Man kann sich von der gährungswidrigen und conservirenden Wirkung der Ameisensäure im Honig sehr ein-

fach überzeugen, wenn man von einer bestimmten Menge Honigs, z. B. von 1 $\mathcal{L}$ Honig $\frac{1}{2}$ $\mathcal{L}$ einige Zeit kocht, die andere Hälfte aber nicht in dieser Art behandelt. Letztere Hälfte wird Jahre lang sich unverdorben erhalten — ich besitze selbst in einem offenen Gefässe mehrere Jahre hindurch aufbewahrten ganz unveränderten Honig — die gekochte Hälfte dagegen, weil die flüchtige Ameisensäure durch Behandeln in der Siedehitze beseitigt ist, wird bald in Gährung übergehen und verderben.

Die Erfahrung, dass möglichst gut gereinigter Honig, sogenannter Honigsyrup, besonders schnell in Gährung übergeht, gehört wie schon oben bemerkt, einer sehr frühen Zeit an. Bekanntlich bediente man sich während der Zeit der Continentalsperre in Frankreich bei dem übermässig hohen Preise des Colonialzuckers in vielen Haushaltungen des aus dem Honig dargestellten geruch- und farblosen Honigsyrups. Die Vorschrift für die Darstellung des Honigsyrups im Grossen war folgende: Honig 100 $\mathcal{L}$, Wasser 20 $\mathcal{L}$, Kreide $1\frac{1}{2}$ $\mathcal{L}$, Thierkohle 5 $\mathcal{L}$, Eiweiss von 20 Eiern, welches mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens Wasser verdünnt wird. Der Honig wird zuerst mit der angegebenen Menge Kreide und Wasser einige Zeit gekocht, alsdann setzt man die thierische Kohle hinzu und zuletzt das verdünnte Eiweiss. Man lässt das Ganze noch einige Minuten aufkochen und giesst es durch einen Spitzbeutel. Der wasserhelle und geruchlose Syrup wurde sodann als Surrogat für den Rohrzucker im Caffee und Thee angewendet.¹⁾ Ich habe nach dieser Angabe Honigsyrup von vollkommen neutraler Reaction, wenigstens im frischen Zustande, dargestellt, welcher farb- und geruchlos alle Eigenschaften des Zuckersyrups besitzt, aber den grossen Nachtheil mit sich führt, sehr bald in Gährung überzugehen. Letzteres kann verhindert

1) Vogel's Lehrbuch der Chemie. B. 2. S. 392.

werden, wenn man dem so bereiteten Syrup geringe Mengen Ameisensäure zusetzt.

Es gereichte mir zur Genngthuung, dass die Resultate meiner hier angeführten Versuche von rein praktischer Seite eine erwünschte Bestätigung erfahren haben. In einer höchst interessanten Notiz des Vereinsvorstandes Herm. Holz: Gutartige und bösartige Bienen, Einfluss des Charakters auf den Honig, Bedeutung des Bienengiftes¹⁾ theilt der Verfasser mit, dass nach seinen langjährigen Wahrnehmungen der Honig, welcher von sogenannten „boshaften Bienenvölkern“ herrührt, besondere Eigenschaften zeigt. Derselbe hatte nämlich stets einen herben, kratzenden Geschmack und ebenso war sein Geruch scharf. Wie kann der Charakter des Bienenvolkes einen Einfluss auf Geruch und Geschmack des von ihm gesammelten Honigs ausüben? Der Verfasser ist auf die allein richtige Antwort auf diese Frage gekommen:

„Wir wissen, dass Bienen, welche gestört werden, sogleich ihren Stachel hervorstrecken, an dessen Spitze ein winzig kleines Tröpfchen zum Vorschein kömmt. Diess Tröpfchen ist das sogenannte Bienengift (Ameisensäure). Hört dann die Störung auf, so zieht die Biene zwar den Stachel wieder zurück, das Tröpfchen Flüssigkeit aber geht nicht wieder mit dem Stachel zurück, sondern wird an den Waben abgestreift und theilt sich früher oder später dem Honig mit. So erklärt sich, dass Honig von solch' erregbaren Bienen schärfer schmecken und riechen muss, als von friedfertigen Bienen. Erregbare Bienen werden viel öfter das Ameisensäuretröpfchen abstreifen; vielleicht bildet sich dasselbe bei ihnen auch grösser, als bei weniger nervösen Bienen, und ihr Honig wird daher viel gehaltreicher an Ameisensäure.“ In keinem ächten Honig fehlt diese Säure, (wie ich oben schon erwähnt habe) aber. das vorhandene

1) Landwirthschaftliche Mittheilungen. Nr. 27.

Quantum ist verschieden. Diese Beimengung ist nicht nur nicht schädlich, sondern sehr zuträglich, ja sogar nothwendig. Die Bienen sind von der Natur mit dem Instinkte ausgestattet, diess zu unterscheiden und sie tragen darum dieses Ameisensäuretröpfchen nicht aus der Wohnung, wie sie es so sorgfältig mit ihren Entleerungen thun. Es wäre ganz irrig, etwa anzunehmen, die Ameisensäure habe nur den Zweck, dem Bienenstiche eine erhöhte Wirkung zu verleihen, also nur zur Vertheidigung zu dienen. Dieselbe hat vielmehr den viel wichtigeren Zweck, gährungs- und fäulnisswidrig zu wirken. Die Bienen fügen nach des Verfassers Ansicht sogar dem gesammelten Nektar, welcher ohne jede Ameisensäure ist, solche der Conservirung wegen bei und zwar auch da, wo sie ohne irgend welche Beunruhigung hausen.

Wiederholt ist in landwirthschaftlichen Journalen und öffentlichen Blättern der Bienenstich als Curmethode gegen Rhenmatische Affektionen dringend und mit zahlreichen Beispielen des Erfolges belegt empfohlen worden. Wenn hiebei in erster Linie die den Bienenstich notorisch begleitende Ameisensäure als ein Hauptfaktor der Wirkung betrachtet werden darf, so wäre wohl eine Einreibung der betreffenden leidenden Hautstelle mit gepulverten Glasgespinnste und Ameisensäure, oder Einspritzungen mit letzterer des Versuches werth, um die immerhin etwas umständliche Behandlung mit lebenden Bienen zu vermeiden.