

Korksäure, Azelainsäure, Adipinsäure und Sebacinsäure dar und untersuchte dieselben näher. Er studierte ferner auch Wismutoxyde, dessen Jodid und Chlorid. Dazu hat er eine große Anzahl Mineralanalysen ausgeführt und veröffentlicht.

Als Arppe (1858) zum Rektor der Universität gewählt wurde, welches Vertrauensamt er volle 11 Jahre bekleidete, war er leider gezwungen, seine wissenschaftliche Produktivität allzu früh abubrechen, und nach dieser Zeit nahm er seinen Lehrer- und Forscherberuf nicht wieder auf. Vorsteher der Professur während des langen Rektorats Arppes war Dozent J. J. Chydenius, welcher im Jahre 1871 zum ordentlichen Professor ernannt wurde, nachdem er als Spezimen die Abhandlung „Högre fenoler af serien C_nH_{2n-6} , framställda genom syntes af deras fenoletrar“ (Höhere Phenole der Serie C_nH_{2n-6} , dargestellt durch die Synthese ihrer Phenoläther) herausgegeben hatte. Von seinen übrigen Schriften, abgesehen von einigen üblichen Mineralanalysen, seien noch erwähnt: „Über die Einwirkung des Anilins auf Platinchlorür und schwefligsaures Platinoxydul“ sowie insbesondere „Über Thorerde im Euxenit“. Auch Chydenius' Tätigkeit war leider nicht von langer Dauer, denn eine schwere Krankheit brach vorzeitig seine Kraft.

Gleichzeitig mit Chydenius wirkte als Dozent der Chemie mein alter Lehrer und Vorgänger H. A. Wahlforss, ein Schüler von Arppe und Wöhler. Seine ältesten Schriften tragen folgende Titel: „Om Reten“ und „Om Xylolkloridens oxidationsprodukter“, ferner „Om bromtoluolklorid“ und „Om

monobrombenzol och fenylklorid“. Eine kürzere Zeit war er auch Assistent bei Beilstein in St. Petersburg gewesen und wurde dann zum „älteren Lehrer der Chemie“ am damaligen „Polytechnischen Institut“ ernannt, aus dessen Laboratorium er später eine Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Untersuchungen veröffentlichte, nämlich über Enanthyl- und Capronsäure und über das bei der Oxydation von Fetten mit verdünnter Salpetersäure entstehende sog. Tilleyöl, welches, wie er nachwies, hauptsächlich aus Capro- und Enanthonitril besteht.

Chydenius' Nachfolger an der Universität wurde Edvard Emanuel Hjelt (1882), der außer kürzeren Aufsätzen analytisch-chemischen Inhalts eine Untersuchung über die Isobutylmalonsäure und als Spezimen für die Professur die Abhandlung „Om laktoner och laktonbildning“ herausgab. Hjelts spätere synthetische als auch kinetische Arbeiten über dasselbe Thema, wie auch seine kinetischen Untersuchungen über die Anhydridbildung bei zweibasischen aliphatischen Säuren, über die dialkylierten Bernsteinsäuren usw. sind wohl den meisten von uns Chemikern ebenso bekannt wie allen Anwesenden Hjelts spätere Lebensschicksale als Rektor und Kanzler der Universität, als Senatspräsident und zuletzt als Finnlands Botschafter in Berlin, so daß ich es nicht nötig habe, die kostbare Zeit meiner verehrten Zuhörer für eine nähere Erörterung jener Punkte in Anspruch zu nehmen.

Damit bin ich bei der Jetztzeit angelangt und kann deshalb meine Betrachtungen über ältere finnische Chemiker schließen.

[A. 70.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Löslichkeit von Magnesiumoxalat und ihre Bedeutung für die Calcium-Magnesium-Trennung.

Von Dr. M. BOBTESKY und Frau MALKOWA-JANOWSKI.

Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität Jerusalem, zeitweiliger Direktor A. Fodor.

(Eingeg. am 22. Mai 1927.)

Über die Bedeutung der Oxalatmethode für die Trennung des Calciums von Magnesium bei der Bestimmung dieser Elemente erübrigt sich zu sprechen. Die Oxalatmethode ist vorläufig die einzige einfache und schnelle Methode, die die analytische Chemie uns bietet und die für die Praxis in Frage kommt. Es ist also nicht zu verwundern, daß in den letzten Jahren sehr viel über die Grenzen der Leistungsfähigkeit dieser Methode diskutiert wurde.

Die große Bedeutung, die die Magnesiumsalze für die anorganische Industrie haben, mit dem Zwecke, chemische Prozesse mit Hilfe der billigen Magnesiumsalze durchzuführen, führt dazu, nach Möglichkeit die Bestimmungsmethoden zu verbessern und zu vereinfachen.

Auch in Palästina — bei der Untersuchung der Bedingungen für die Gewinnung, Trennung und Verarbeitung der Salze des Toten Meeres, mit dem eine von uns seit zwei Jahren beschäftigt ist — standen wir vor derselben Schwierigkeit, nämlich die der schnellen und sicheren Calciumbestimmung in Gegenwart von Magnesium.

Die Schwierigkeit tritt hauptsächlich dann auf, wenn die Menge der anwesenden Magnesiumsalze die Calciumsalzmenge um das Vielfache überschreitet. Da das Magnesium, das die Fehler verursacht, in Form von Oxalat mitgerissen wird, so schien es uns wichtig, zur Aufklärung der günstigsten Arbeitsbedingungen die

Eigenschaften dieses Körpers, über die wir in der Literatur nur ganz spärliche Angaben finden konnten, genauer zu studieren.

Zu diesem Zweck stellten wir uns eine größere Menge von $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ durch Fällung einer Auflösung von chemisch reinem federleichten Magnesiumcarbonat und von chemisch reiner Oxalsäure in der Siedehitze her. Der erhaltene Niederschlag wurde bis zur neutralen Reaktion gewaschen und dann im Wasserbade bis zur Konsistenz eines feinen Pulvers getrocknet. Die Analyse des Produktes ergab über 99% $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, der Rest war Wasser.

Mit diesem Produkte wurden Löslichkeitsversuche bei gewöhnlicher Temperatur, die zwischen 12–15° schwankte, sowie bei Siedetemperatur vorgenommen.

Die Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur wurde durch ein mit Unterbrechungen zweitägiges Schütteln im Schüttelapparat erreicht. Die erhaltenen Lösungen wurden filtriert und der Gehalt an Magnesium in Lösung bestimmt.

In der Siedehitze gesättigte Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt. Das Magnesiumoxalat, der Zusatzkörper sowie Wasser wurden in Kölbchen von 250 ccm Inhalt gebracht, die mit Gummistopfen versehen und mit doppelter Durchbohrung dicht abgeschlossen waren. In die eine Öffnung des Stöpsels kam ein Glasröhrchen, das am Boden des Kölbchens in eine runde mit Löchern versehene Biegung aus-

mündete. In der zweiten Öffnung wurde das eine Ende eines Rückflußkühlers angebracht, dessen anderes Ende mit einer Saugflasche und Luftpumpe in Verbindung stand. Auf diese Weise wurde eine Rührung bei konstantem Wassergehalt bewirkt. Die Kölbchen standen in Bechergläsern, damit man jede Störung in der Rührung mit dem Auge verfolgen konnte. Sie waren dauernd mit siedendem Wasser gefüllt. Gerührt wurde in der Siedehitze etwa vier Stunden lang.

Nachdem die gesättigten Lösungen wenige Minuten hindurch in Ruhe standen, wurden sie in Wägepipetten, die mit Wattefiltern versehen waren, hineinfiltrierte, abgekühlt und gewogen. In diesen Gewichtsmengen wurde der Gehalt an Magnesium in der gewohnten Weise ermittelt.

Die durch Auflösung von Magnesiumoxalat in Ammoniumoxalat erhaltenen klaren Lösungen zeigten dabei die Eigenschaft (selbst in 15%iger Ammoniumoxalat-Lösung), nur nach vielen Stunden, manchmal aber noch nicht am nächsten Tage, eine Kristallabscheidung in der Kälte zu geben.

Untersucht wurde vorläufig die Löslichkeit von $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ammoniumoxalat-, Oxalsäure- und Ammoniumchloridlösungen. Die Ergebnisse waren folgende:

Löslichkeit von $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung
bei 15°

	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	%-Gehalt	in 100 g erhaltener Lösung enthalten Mg
	g	g		g
1.	99	1	0,87	0,01097
2.	97	3	2,62	0,02492
3.	95	5	4,36	0,03557

Versuch 1	25 ccm MgCl_2	u + 25 ccm CaCl_2	u + 50 ccm $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ ccm Essigsäure	2n + 6 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 2	25 „ MgCl_2	u + 25 „ CaCl_2	0,2 u + 50 „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 6 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 3	25 „ MgCl_2	u + 50 „ CaCl_2	0,04 u + 25 „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 6 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 4	25 „ MgCl_2	u + 25 „ CaCl_2	0,04 u + 50 „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 6 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 5	50 „ MgCl_2	u + 50 „ CaCl_2	0,02 u + — „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 10 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 6	50 „ MgCl_2	u + 25 „ CaCl_2	0,02 u + 25 „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 10 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 7	50 „ MgCl_2	0,2 u + 25 „ CaCl_2	u + 25 „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 6 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Versuch 8	25 „ MgCl_2	0,2 u + 25 „ CaCl_2	u + 50 „ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}$ „ Essigsäure	2n + 6 „ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

bei 100°

	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	%-Gehalt	in 100 g erhaltener Lösung enthalten Mg
	g	g		g
4.	97,5	2,5	2,18	0,04286
5.	94	6	5,24	0,1194
6.	91,5	8,5	7,42	0,1799
7.	90	10	8,73	0,2269
8.	89	11	9,6	0,2808
9.	88	12	10,47	0,3281
10.	85	15	13,09	0,48445
11.	80	20	17,45	0,7545

Löslichkeit von $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung
bei 15°

	H_2O	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%-Gehalt	in 100 g erhaltener Lösung enthalten Mg
	g	g		g
12.	99	1	0,71	0,04703
13.	97	3	2,14	0,06885
14.	95	5	3,57	0,07757

bei 100°

	H_2O	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%-Gehalt	in 100 g erhaltener Lösung enthalten Mg
	g	g		g
15.	97,5	2,5	1,79	0,0891
16.	93,5	6,5	4,64	0,1234
17.	90	10	7,15	0,1340
18.	88	12	8,57	0,1446
19.	80	20	14,29	0,1485

Löslichkeit von $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in NH_4Cl -Lösung
bei 12° bis 15°

	H_2O	NH_4Cl	%-Gehalt	in 100 g erhaltener Lösung enthalten Mg
	g	g		g
20.	99	1	1	0,01057
21.	98	2	2	0,02774
22.	95	5	5	0,03235
23.	90	10	10	0,03385
24.	80	20	20	0,03365

bei 100°

	H_2O	NH_4Cl	%-Gehalt	in 100 g erhaltener Lösung enthalten Mg
	g	g		g
25.	99	1	1	0,03467
26.	96	4	4	0,0441
27.	92	8	8	0,0513
28.	82	18	18	0,05078

Die Ergebnisse sind auch in das beiliegende Diagramm eingetragen.

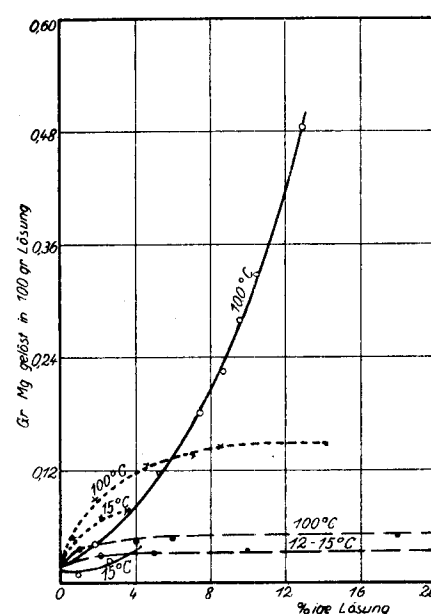
Um sich über die Anwendungsmöglichkeit der erhaltenen Daten bei der Analyse zu informieren, und besonders um über etwaige Störungen beim Arbeiten mit großen Ammoniumoxalatmengen Auskunft zu erhalten, stellten wir einige blinde MgCl_2 — CaCl_2 -Trennungsversuche an. Beide Präparate waren chemisch rein zur Analyse.

Die Analyse der reinen Salzlösungen ergab

25 ccm CaCl_2 u (= ursprüngl. Lsg.) enthielten 0,1470 g CaO

25 ccm MgCl_2 u (= ursprüngl. Lsg.) enthielten 0,1012 g MgO

Bei der Fällung der Chloride mittels $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ machte sich folgende Erscheinung bemerkbar. Die Art



der Abscheidung (in Form einer opalisierenden Trübung oder in Form eines kristallinen sandigen Niederschlages) hängt nicht davon ab, ob die Oxalatfällung in der Siedehitze unternommen oder ob die Fällung bei gewöhn-

licher Temperatur gemacht und dann zum Sieden erhitzt wird. Vielmehr bekommt man kristalline sandige Niederschläge, sobald man mit größeren Magnesiumsalz- und Ammoniumoxalatmengen arbeitet. Eine Verschiebung zugunsten einer Emulsion tritt mit steigendem Ca:Mg-Verhältnis ein.

Zu den meisten der angeführten Versuche wurden auch Parallelversuche angestellt, um über Zufälligkeiten und die Grenze der Leistungsfähigkeit Aufschluß zu erhalten.

Ergebnis der Analysen.

	enthalten			gefunden	
	CaO g	MgO g		CaO g	MgO g
1.	0,1470	0,1012	{ a)	0,1482	0,1009
			{ b)	0,1485	0,1013
2.	0,0291	0,1012	{ a)	0,0290	0,1004
			{ b)	0,0310	0,1008
3.	0,0118	0,1012	{ a)	0,0129	0,1013
			{ b)	0,0123	0,1013
4.	0,0059	0,1012	{ a)	0,0076	0,0991
			{ b)	0,0079	0,1009
5.	0,0059	0,2021		0,0068	0,2036
6.	0,0029	0,2024		0,0028	—
7.	0,1470	0,0405	{ a)	0,1490	0,0405
			{ b)	0,1481	0,0405
8.	0,1470	0,0202	{ a)	0,1471	0,0209
			{ b)	0,1476	—

Wie man sieht, kann man auch bei geringen Mengen Calcium im Vergleich zu Magnesium befriedigende Resultate erhalten, wiewohl das Arbeiten mit ganz geringen Calciummengen im allgemeinen die Calciumanalyse, wie wir aus unserer Erfahrung wissen, unsicher macht.

Auf Grund der vorher gewonnenen Daten der Löslichkeit von MgC_2O_4 in $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösungen bei Siedetemperatur ergeben sich die folgenden Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 100 g Gesamtlösung, die notwendig sind, um entsprechende MgC_2O_4 -Mengen in Lösung zu halten:

5,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 100 g Lösung halten in Lsg. 0,1 g Mg	
9 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ 100 g „ „ „ 0,2 g „	
11,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ 100 g „ „ „ 0,3 g „	
13,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ 100 g „ „ „ 0,4 g „	
15,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ 100 g „ „ „ 0,5 g „	
20 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ 100 g „ „ „ 0,75 g „	

Es existiert also keine Proportionalität zwischen dem aufgelösten Magnesiumoxalat und der in Lösung enthaltenen Menge Ammoniumoxalat: jene Ammoniumoxalatmengen, die notwendig sind, um weitere 0,1 g Magnesium in Lösung zu halten, werden um so kleiner, je höher die Konzentration an Magnesium wird.

Da 1 Teil Magnesium = 4 Teile MgCl_2 bzw. 5 Teile MgSO_4 oder 1 Teil Magnesium = 8,3 Teile $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. 10,1 Teile $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, so läßt sich durch Rechnung leicht feststellen, daß wir in der Lage sind, mit etwa 15 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 100 g Lösung 2—2,5 g anhydrides Salz bzw. 4—5 g hydratisiertes Salz in Lösung zu halten.

Auf Grund der angeführten Zahlen läßt sich ein Weg angeben, der bei kleinen Calciummengen, die zur Analyse gelangen, die Methode viel genauer machen könnte.

Bei der Analyse der Magnesiumsalze auf Calcium sind wir mit der zur Untersuchung angewandten Menge durch das Magnesium beschränkt, und die Genauigkeit der Calciumbestimmung würde beträchtlich vergrößert werden, wenn man eine Calciumanreicherung vornehmen würde. Die zur Untersuchung gelangende Menge soll einige Gramm betragen. Die Calciumfällung wird entweder direkt in der Siedehitze mit Hilfe

von entsprechender $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Menge (siehe das Diagramm) vorgenommen oder das Calcium wird vorher durch Herauslösungen des Magnesiums angereichert. Die Methode soll von uns ausprobiert werden.

Wie die Oxalsäurekurve lehrt, liegen dort die Verhältnisse anders als beim $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Eine steigende Oxalsäuremenge ist nicht einer steigenden Oxalationenmenge gleich. Bei geringen Mengen Oxalsäure addiert sich zur Oxalationenwirkung auch wahrscheinlich die Wirkung der Wasserstoffionen hinzu.

Das Ammoniumchlorid, das sogar in größeren Mengen zuzusetzen empfohlen wird, um ein Mitreißen von Magnesiumoxalat zu verhindern, übt, wie das Diagramm zeigt, gar keine spezifisch „chemische“ Wirkung auf das Magnesiumoxalat aus. Geringe Mengen verstärken zwar etwas die Löslichkeit, neue Mengen üben aber gar keinen weiteren Einfluß aus.

Nach Fertigstellung dieses Berichtes stellten wir einige blinde Versuche nach dem obenerwähnten „Anreicherungsprinzip“ an. Es wurde bezweckt, die obere praktische Grenze des Ammoniumoxalatzusatzes festzustellen, ferner ob auch bei großen ausgeschiedenen Magnesiumoxalatmengen ihre rasche Rückauflösung durch Ammoniumoxalat sich ohne Schwierigkeiten vollzieht, und ob die großen Ammoniumoxalat- bzw. Magnesiumoxalatanteile nicht störend auf die geringen Calciumoxalatmengen wirken.

Die orientierenden Versuche zeigten folgende Ergebnisse: 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pro 100 g Lösung stellte die ungefähre praktisch brauchbare Grenze dar. Diese Menge reicht aus, um 0,7 g Magnesium in 100 ccm Lösung zu halten, was einem Gehalt von zirka 2,8 g wasserfreiem MgCl_2 entspricht. Das in der Kälte durch Ammoniumoxalat ausgeschiedene Calciumoxalat ist sofort nach Erhitzen zum Sieden filtrierbar; das Magnesiumoxalat löst sich glatt und ohne Schwierigkeiten beim Erwärmen wieder auf.

Wir stellten eine Magnesiumchloridlösung, die 1,3470 g MgCl_2 w. fr. (= 0,57026 g MgO) und eine Calciumchloridlösung, die 0,0218 g CaCl_2 w. fr. (= 0,0110 g CaO) in je 25 ccm Lösung enthielt, her. Mit Hilfe dieser Stammlösungen wurden folgende Gemische hergestellt:

1. 25 ccm MgCl_2 St.-Lsg. + 25 ccm CaCl_2 St.-Lsg. + 50 ccm H_2O + 15 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
2. 50 ccm MgCl_2 St.-Lsg. + 25 ccm CaCl_2 St.-Lsg. + 25 ccm H_2O + 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Zu jedem Versuch wurde zur Feststellung der Fehlergrenzen ein Parallelversuch angestellt. Die Fällungen wurden in der Kälte gemacht, zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und die Filter fünfmal mit heißer verdünnter Ammoniumoxalatlösung gewaschen. Die Filter wurden verglüht und gewogen.

Ergebnisse der Analysen:

	enthalten			gefunden
	CaO g	MgO g		CaO g
1.	0,0110	0,5703	{ a)	0,0113
			{ b)	0,0112
2.	0,0110	1,0405	{ a)	0,0112
			{ b)	0,0110

Wie man aus diesen Ergebnissen sieht, sind wir also in der Lage, aus einem Gemisch von über 99 Gewichtsprozenten MgCl_2 und weniger als 1 Gewichtsprozent CaCl_2 durch „Calcium-Anreicherung“ unter Berücksichtigung der MgC_2O_4 -Löslichkeitsdaten das Calcium mit einer Genauigkeit von mindestens bis zu 0,05% rasch und genau zu bestimmen. [A. 79.]

Nachtrag.

Zu meinem Aufsatz über Marcelin Berthelot möchte ich auf den in dieser Zeitschrift erschienenen Nekrolog G. Bredigs hinweisen. (Vgl. Ztschr. angew. Chem. 20, 689 [1907].) E. Färber.

Berichtigung.

In dem Artikel von Prof. Dr. E. Berl und Dr. H. Staudinger: „Über die Entkieselung von kieselsäurehaltigen Wässern“ (Ztschr. angew. Chem. 45, 1313 [1927]) sind folgende Druckfehler richtigzustellen:

Seite 1314, rechte Spalte, 6. Zeile von unten, muß es heißen: 3 bis 4 DHG entkieselt; Seite 1315, rechte Spalte, bei der oberen Gleichung entstehen 2 H₂O; Seite 1317, linke Spalte, 5. Zeile von oben, rechte Spalte, 3. Zeile von oben, muß es Bicarbonat heißen.

Berichtigung.

In dem Vortragsbericht Prof. Dr. F. G. Müller, Winterthur, „Diacylen als Produkt pyrogener Zersetzung“ muß es erste Zeile heißen: „Das Diacylen oder Butadiin, C₄H₂ bzw. CH₂=C-C≡CH“ statt „Das Diacylen C₄H₂, besser Butadien CH₂=C-C≡CH genannt.“

Versammlungsberichte.

Gemeinsame Sitzung des Tierärztlichen Vereins der Provinz Brandenburg und der Tierärztl. Gesellschaft Berlin am 27. Nov. 1927 in der Tierärztl. Hochschule Berlin.

Nach Eröffnung der Sitzung durch den Vorsitzenden, Prof. Dr. Stange, begrüßte Se. Magnifizenz der Rektor der Tierärztlichen Hochschule, Prof. Dr. Schoettler, unter den Gästen besonders den Staatsminister für Landwirtschaft, Domänen und Forsten, Dr. Steiger, Oberreg.-Rat Dr. E. Giese (Reichsministerium des Innern), ferner Prof. Dr. Dold als Vertreter des Reichsgesundheitsamtes, Generalstabsveterinär Prof. Dr. Paetz, Geh.-Rat Prof. Dr. Kleine (Institut für Infektionskrankheiten Robert Koch) und Prof. Dr. Schoeller (Direktion der Firma Schering-Kahlbaum).

A. Binz und C. Räth: „Chemotherapeutica aus der Pyridinreihe.“ (Vorgetragen von A. Binz.)

Die Ziele der Chemotherapie lagen ursprünglich auf den Gebieten der Humanmedizin. Eine Befruchtung der Veterinärmedizin ist dadurch insofern erfolgt, als für den tierärztlichen Gebrauch Präparate, wie z. B. das Neosalvarsan, übernommen werden konnten, die sich in der Humanmedizin bereits durchgesetzt hatten. Aber da es sich für die Chemotherapie und insbesondere für ihren Begründer Paul Ehrlich naturgemäß in erster Linie um den zu heilenden Menschen gehandelt hat, so entsprach eine primäre und systematische Ausrichtung auf die Bekämpfung von Viehseuchen nicht dem Entwicklungsgang der chemotherapeutischen Forschung. Eine teilweise Wendung ist mit der Erfindung des Germanins eingetreten, da die Trypanosomen Menschen sowohl wie Tiere befallen. Indessen kommen hier vorzugsweise tropische und subtropische Gebiete in Betracht.

Votr. hat deshalb, gestützt auf seine Erfahrungen als ehemaliger Vorsteher der chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M., gemäß den besonderen Aufgaben einer Landwirtschaftlichen Hochschule und des von ihm geleiteten Chemischen Institutes den dort in Angriff genommenen Arbeiten das Ziel gesetzt, systematisch nach Chemikalien zu suchen, welche unmittelbar der Viehzucht unserer Landwirtschaft zugute kommen können. Hierbei war der Gedanke maßgebend, daß die tierärztliche Durchprüfung mühsam ist, und daß wir Chemiker darum die Verpflichtung haben, den Praktikern nicht nur irgendwelche Präparate aus bekannten Gruppen zuzuführen, sondern nach grundsätzlich neuen Gesichtspunkten zu suchen, von denen aus sich entsprechende Möglichkeiten, Aussichten und Anregungen für die Veterinärmedizin ergeben können. Um einen solchen Erfindungsgedanken handelt es sich hier, und darum erbitten wir das Interesse der Tierärzte.

Wir gingen aus von jenem Teil der chemotherapeutischen Forschung, der zur Salvarsanreihe geführt hat. In der Chemie der Arsenverbindungen, welche therapeutische Verwendung finden, sind seit dem Tode Ehrlichs keine grundsätzlichen Fortschritte bekanntgeworden. Die Darstellung der neueren Salvarsanpräparate bewegt sich in den Richtungen, die Ehrlich und seine Mitarbeiter vorgezeichnet haben. Dieser relative Stillstand kann in Zusammenhang damit gebracht werden, daß man hier nicht über die Chemie der Arsenobenzolderivate hinausgekommen ist, denn im Salvarsan, Neo-Salvarsan, Silber-Salvarsan, Neo-Silber-Salvarsan und Sulfoxylat-Salvarsan, wie

auch im Arsalyt, im „Albert 102“, ist das Arsen stets an einen carbocyclischen Kern, den Benzolkern, gebunden.

Unsere Arbeit basiert nun auf dem Gedanken des Votr., die Ehrlichsche Forschung in dem heterocyclischen Gebiet fortzusetzen, in der Weise, daß der stickstoffhaltige Heteroring unmittelbar Träger des Arsens oder anderer biologisch wirksamer Elemente oder Radikale wird. Dabei setzten wir voraus, der an und für sich im Vergleich zu den Benzolringen biologisch aktivere Heteroring werde die Wirkung des an dem Ring haftenden, spezifischen Atomes oder Radikales steigern. Wir begannen mit einer einfachen heterocyclischen Verbindung, dem Pyridin. Aus ihm haben wir durch Einführung von Arsen zusammen mit anderen, wechselnden Substituenten im Lauf der Jahre zahlreiche Verbindungen in chemisch reiner Form dargestellt¹⁾. Ob dabei die erwartete Steigerung der biologischen Wirkung sich mehr durch Giftwirkung oder durch Heilkraft äußern werde, war nicht vorauszusehen. Erfreulicherweise aber blieb die befürchtete hohe Giftwirkung fast durchweg aus. Im Tierversuch zeigte gleich anfangs eine Arsinsäure der Pyridinreihe von der Formel C₅H₄NO·AsO₃H₂, die wir B. R. 1 nannten, eine ungewöhnliche Verträglichkeit, ohne daß — wie es sonst häufig bei ungiftigen Verbindungen der Fall ist — die parasitotrope Wirkung ausblieb. Zwei Arsenoverbindungen, welche die Laboratoriumsbezeichnungen B. R. 34 und B. R. 68 führen, sind dadurch ausgezeichnet, daß sie bei Trypanosomen die Verbindungen der Salvarsangruppe übertreffen, wie in den folgenden Vorträgen näher dargelegt werden wird. Der gleiche steigernde Einfluß der Heterobasis äußerte sich, wie wir erwartet hatten, auch in bezug auf andere Elemente und Atomgruppen, wie z. B. die Halogene und das Antimoyiradikal. Diese Steigerung führte insbesondere beim Jod zu einer wertvollen Verbindung von der Formel C₅H₄NOJ, die sich als geeignet zur Bekämpfung von Streptokokken und Staphylokokken beim Kleintier und Großtier erwies; es ist das seit kurzem technisch hergestellte Selectan.

Selectan hat in bezug auf Verträglichkeit, verbunden mit Parasitotropie, generell dieselben Eigenschaften wie B. R. 1, B. R. 34 und B. R. 68. Eine solche Übereinstimmung zwischen den Arsenverbindungen einer bestimmten chemischen Klasse und einer arsenfreien Jodverbindung derselben Klasse wurde bisher noch nicht beobachtet. Es handelt sich also beim Selectan nicht um ein chemisches Zufallsprodukt, sondern um das in systematischer wissenschaftlicher Forschung gefundene Glied aus einer ganzen Gruppe von Verbindungen, deren verschiedene biologisch wirksame Elemente unmittelbar an demselben Heteroring haften und von diesem chemotherapeutische Verstärkung erfahren.

Die Hoffnung ist berechtigt, Selectan werde — abgesehen von anderen Verwendungen — eine wesentliche Rolle bei der Bekämpfung der Rindermastitis spielen und damit eine Erhöhung der Milchproduktion gestatten. Welche volkswirtschaftliche Bedeutung diese Frage hat, geht daraus hervor, daß in Deutschland ungefähr 20% der Kühe an Mastitis leiden und ihre Milch aus dem Grunde ungenießbar ist. Nach Feststellungen der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel waren in den Jahren 1925–1927 in Schleswig-Holstein sogar 50,09% von 517 untersuchten Tieren euterkrank. Ein großer Teil der Bestände ist in gleicher Weise verseucht, so daß jene Zahl als eine durchschnittliche für viele Bestände anzusehen ist (Privatmitteilung von Dr. Seelmann). Mit Recht wiesen deshalb auf der diesjährigen Herbsttagung der Landwirtschaft-

¹⁾ Näheres über Konstitution eines Teiles dieser Verbindungen siehe in LIEBIGS Ann. 453, 328, 455, 127 [1927].