

parasitären Krankheiten der Haustiere. Für einzelne haben wir allerdings bereits Heilmittel von ausgezeichneter Wirkung. So sind gegen die Leberergeloseuche der Rinder und Schafe, die noch vor einem Jahrzehnt für eine chemotherapeutische Behandlung als unzugänglich galt, in den *Fili x substanz e n* und einigen *halogenierten Kohlenwasserstoffen* (Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan und Tetrachloräthylen) spezifisch wirkende Stoffe gefunden worden, und für die Bekämpfung der Räude, die während des Krieges in unserem Pferdebestand unersetzbare Lücken riß, hat uns *Nöller* mit seinem  $\text{SO}_2$ -Verfahren den Weg gewiesen. Hingegen fehlen geeignete Behandlungsmethoden noch für eine ganze Anzahl stationär auftretender entoparasitischer Krankheiten, die alljährlich der Landwirtschaft großen Abbruch tun. Obenan steht die *Lungenwurinseuche* der Rinder und Schafe, einer ausgesprochenen Weidekrankheit, deren medikamentöse Behandlung dadurch größte Schwierigkeiten macht, daß die in dem Schleim der Bronchien sitzenden Parasiten (*Strongylus filaria*) für Arzneimittel schwer zugänglich sind. Genannt seien ferner die *Magenwurmseuche der Schafe*, bei der die Mortalität zuweilen 80—90% beträgt, und die *Invasionskrankheiten durch Sclerostomumarten* bei Pferden, von denen *Sclerostomum bidentatum* das Aneurysma der vorderen Gekrössarterie verursacht (bei fast allen Pferden in Deutschland zu finden), und *Sclerostomum edentatum*, womit etwa 40—70% der Pferde, insbesondere junge Tiere behaftet sind (*Sclerostomumseuche der Fohlen*), gegen die intravenöse Brechsteingaben nach *Richters* noch die beste Wirkung erkennen lassen.

Mit dem Inkrafttreten des „Gesetzes zur Bekämpfung der Dasselfliegenplage beim Rindvieh“ ist von

der Reichsregierung endlich ein Weg beschritten worden, der Erfolg verspricht, wie das Beispiel Dänemarks beweist, das als erstes Land die Bekämpfung dieses Parasiten gesetzlich geregelt und binnen 10 Jahren einen gewaltigen Rückgang der Schäden erzielt hat. Die rein wissenschaftlichen Forschungsarbeiten zur Vernichtung der unter der Haut schmarotzenden Larven werden selbstverständlich ihren Fortgang nehmen. Es wird sich jetzt um so deutlicher zeigen, welche Methoden und welche Mittel für Bekämpfung im großen Maßstabe sich am besten eignen, ob der mechanischen Abtötung der Larven in den Beulen oder der Behandlung mit antiparasitären Arzneistoffen der Vorzug einzuräumen ist. Den bisher viel angewandten Petroleumpräparaten haben sich nach neueren Untersuchungen wäßrige Extrakte der *Derriswurzel* überlegen erwiesen. Die Konstitution des wirksamen Stoffes der *Derriswurzel* (*Rotenon*) ist durch die Arbeiten verschiedener Autoren in den letzten Jahren geklärt worden, so daß zu hoffen ist, daß auch hier bald die synthetische Chemie neue Präparate schaffen wird, die die in ihrer Zusammensetzung und therapeutischen Wirkung sehr wechselnden Drogenpräparate zu ersetzen geeignet sind.

Die Aufgaben, die in therapeutischer Hinsicht noch zu lösen sind und die nur gelöst werden können, wenn sich der pharmazeutische Chemiker mit dem Kliniker, dem Hygieniker und dem Parasitologen zur gemeinsamen Arbeit zusammenfindet, sind zahlreich. Sie alle hier anzuführen, dafür fehlt es an Raum. Über den Weg, den wir einzuschlagen haben, können wir nicht im Zweifel sein. Nicht planloses Herumprobieren mit diesem oder jenem Mittel, sondern nur der von *Ehrlich* angebahnte Weg, eine zielbewußte experimentelle Therapie, kann uns vorwärtsbringen.

[A. 64.]

## Untersuchungen über das binäre System Schwefeldioxyd — Wasser. Zwei Modifikationen des festen $\text{SO}_2$ . (Auszug<sup>1)</sup>.)

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. G. RÜHL.

(Eingeg. 12. April 1934)

Nach *Roozebooms* klassischen Untersuchungen bilden Schwefeldioxyd und Wasser zwei feste Phasen, nämlich Eis und Schwefeldioxydhydrat, und zwei flüssige Phasen, und zwar sind die beiden flüssigen Phasen zwei Lösungen, von denen die eine  $\text{SO}_2$  (Lösung 1), die andere  $\text{H}_2\text{O}$  (Lösung 2) im Überschuß enthält; die dampfförmige Phase besteht aus Schwefeldioxyd und Wasserdampf in wechselnder Zusammensetzung.

Bei Untersuchungen über ternäre  $\text{SO}_2$ -Systeme (s. die folgende Arbeit) waren die unsicheren und zum Teil fehlenden Angaben in der Literatur sehr störend. Es galt also, diese Lücke auszufüllen, und zunächst wurde das univariante System Lösung 1—Lösung 2—Dampf näher untersucht.

Da jeder Zusammensetzung eine bestimmte Mischungstemperatur zugeordnet ist, wurden abgewogene Mengen der Komponenten in zugeschmolzenen Glasrohren in einem Paraffinbad solange erhitzt bzw. abgekühlt, bis eine der flüssigen Phasen verschwunden war. Das Paraffinbad stand vor einem schwarzen Hintergrund; eine Lichtquelle war so angeordnet, daß die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten im Druckrohr sich durch die Lichtbrechung scharf vom dunklen Hintergrund abhob.

<sup>1)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Chemie der schwefligen Säure“ als „Beitrag zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 15. Juni 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.

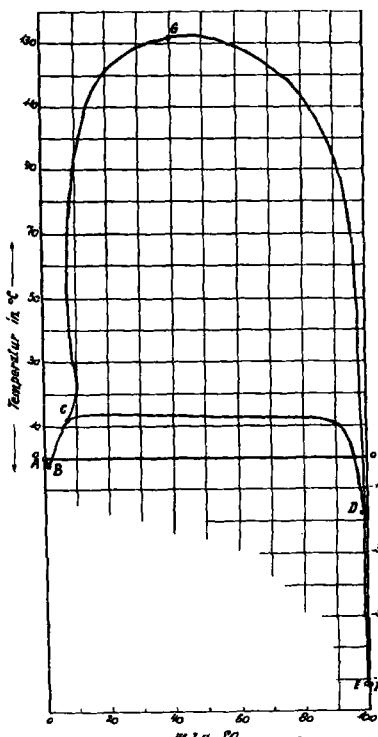


Abb. 1.

Die Temperatur, bei der der Meniskus und mit ihm die zweite Flüssigkeit verschwand, konnte so genau bestimmt

werden. Trägt man die Werte graphisch auf, so gibt die Kurve die gegenseitige Abhängigkeit wieder.

Zur Vervollständigung der Gleichgewichtsstudie wurden die Schmelzpunkte der im System auftretenden festen Phasen bestimmt. In einem Kältebad — Aceton + festes Kohlendioxyd — wurden die Lösungen zum Erstarren gebracht; bei ständigem Schütteln in einem Dewargefäß, von der Kältemischung umgeben, tauten sie langsam auf. Die Temperaturen, bei denen der letzte

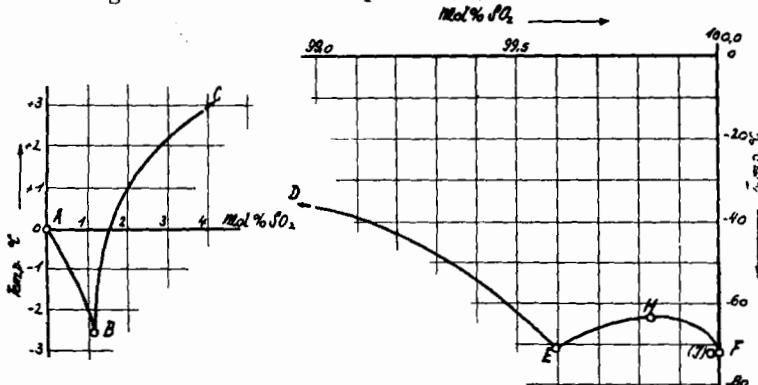


Abb. 1 a.

Abb. 1 b.

Rest des Bodenkörpers verschwand, wurden mehrfach bestimmt; die Werte lagen höchstens  $0,3^\circ$  auseinander.

Bei der Ausführung der ersten Bestimmungen machte sich ein unerwarteter Gang der Temperaturkurve bemerk-

bar (sehr deutlich in Abb. 1 b), auch fiel das Aussehen des Bodenkörpers auf. Während sich festes Schwefeldioxyd beim Erstarren strahlenförmig unter Bildung einer kompakten weißen Masse abscheidet, war hier der Bodenkörper körnig. Es gelang, ihn zu isolieren, und die Analyse ergab innerhalb der analytischen Fehlergrenzen reines Schwefeldioxyd. Es liegt hier also eine bisher unbekannte zweite Modifikation des festen Schwefeldioxys vor, die offenbar durch Spuren von Wasser — etwa 1 Mol  $H_2O$  auf 1000 Mol  $SO_2$  — veranlaßt wird. Analog den beiden Modifikationen von Schwefeltetroxyd sei die bisher allein bekannte Schwefeldioxymodifikation vom Schmelzpunkt  $-71^\circ$  als  $\alpha\text{-}SO_2$  und die erst jetzt beobachtete vom Schmelzpunkt  $-63,5^\circ$  als  $\beta\text{-}SO_2$  bezeichnet.

Die in dieser Arbeit erzielten Werte sind in der Abb. 1 graphisch dargestellt; die Abb. 1 a und 1 b sind Vergrößerungen zweier Abschnitte der Abb. 1. Die ausführliche Beschreibung findet sich in der Originalarbeit.

Das binäre System Schwefeldioxyd-Wasser hat demnach 5 Quadrupelpunkte bzw. invariante Systeme:

Punkt B: Eis, Hydrat, Lösung 2, Dampf.

Punkt C: Hydrat, Lösung 2, Lösung 1, Dampf.

Punkt D: Hydrat, Lösung 1, Lösung 2, Dampf.

Punkt E: Hydrat,  $\beta$ -Modifikation, Lösung 1, Dampf.

Punkt (J):  $\alpha$ -Modifikation,  $\beta$ -Modifikation, Lösung 1, Dampf.

[A. 59.]

## Beiträge zur Frage der Verarbeitung komplexer Zink-Blei-Vorkommen mit schwefliger Säure. (Auszug<sup>1)</sup>).

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. G. RÜHL,

(Eingeg. 12. April 1934.)

Metallisches Zink wird gegenwärtig unter Zuhilfenahme der mit Brennstoff arbeitenden Reduktionsverfahren auf elektrometallurgischem Wege oder durch Anwendung von nassen Verfahren mit anschließender Elektrolyse aus zinkhaltigen Materialien gewonnen. Trotz ihrer bekannten Mängel stellen die Reduktionsverfahren den Hauptteil der Zinkproduktion. Der Metallverlust in Höhe von 10—15%, der bis zu 400% betragende Kohlenverbrauch und die umfangreiche Handarbeit machen oft mehr als 80% der Gesamtselbstkosten einer Zinkhütte aus. Es ist daher verständlich, daß man sich schon seit Jahren bemüht, bessere Methoden der Zinkgewinnung aufzufinden. Dies ist gerade für die deutsche Zinkwirtschaft außerordentlich wichtig, denn von insgesamt 7,4 Millionen t hüttenmännisch gewinnbarem Zink liegen aus bisher bekannten Vorkommen rund 4,5 Millionen t Zink in komplexer Bindung mit anderen Elementen vor.

Die naßmetallurgischen Verfahren umfassen in der Hauptsache die Gewinnung des metallurgischen Zinks oder seiner Verbindungen aus komplexen Vorkommen unter Ablauf von Reaktionen, deren Endprodukte meist wässrige Lösungen von Zinkverbindungen sind. Aus der Fülle der Vorschläge, mit wässrigen Lösungen von Schwefeldioxyd komplexe Zink-Blei-Erze zu laugen, läßt sich erkennen, daß einmal Zinksulfat Endprodukt ist, und daß man andererseits Zinksulfit als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Zinkchlorid oder von Zinkoxyd benutzt unter gleichzeitiger Gewinnung hochkonzentrierten Schwefeldioxys.

<sup>1)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Chemie der schwefligen Säure“ als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 15. Juni 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.

Da über den Angriff der schwefligen Säure bei der Extraktion von Zink-Blei-Erzen und über ihr Verhalten gegenüber Metallen, wie Zink, Blei, Kupfer, Eisen, die den Hauptinhalt deutscher Zink-Blei-Erze bilden, wenig bekannt war, machten wir die ternären Systeme  $ZnO-H_2O-SO_2$ ,  $PbO-H_2O-SO_2$ ,  $CuO-H_2O-SO_2$  und  $FeO-H_2O-SO_2$  zum Gegenstand experimenteller Untersuchungen.

### Das ternäre System $ZnO-H_2O-SO_2$ .

Die beim anhaltenden Einleiten von Schwefeldioxyd in wässrige Suspensionen von Zinkstaub, Zinkoxyd und von Zinksulfid entstehenden weißen kristallinen Niederschläge, sowie das bei der doppelten Umsetzung von Zinksulfat mit Natriumsulfit ausfallende Salz wurden analysiert; in allen Fällen hatte das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung  $ZnSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . Röntgenographische Untersuchungen (bei Osram) zeigten ein bei allen Salzen gleiches Kristallgitter. Daher wurde Zinksulfit in Zukunft durch die elegante doppelte Umsetzung gewonnen.

Zur Feststellung des Lösungsgleichgewichts wurden dieselben Vorrichtungen benutzt wie schon bei der Durcharbeitung des binären Systems  $H_2O-SO_2$  (s. die voranstehende Arbeit). Um bei der Probenahme ein Herüberreißen von Bodenkörpern zu verhüten, wurde ein Filter aus feiner Glasfritte vorgeschaltet. Die Probelaösungen wurden nach erfolgter Oxydation auf  $250 \text{ cm}^3$  verdünnt und aliquote Teile auf ihren  $SO_4^-$  bzw.  $SO_3^{2-}$  und auf ihren Metallgehalt hin untersucht. Die gefundenen Werte sind in den Abb. 1—4 graphisch dargestellt.

Die schon während des Versuches beobachtete Verfärbung des Niederschlages nach Grünlichgelb ließ einen Bodenkörperwechsel vermuten und der charakteristische Knick in der Lösungskurve bestätigte diese Annahme. Bei wachsenden  $SO_2$ -Konzentrationen der wässrigen Lösungen von Schwefeldioxyd geht das gebildete Zink-