

Das Fluoritgitter ( $\text{CaF}_2$ ) ist im allgem. typisch für Ionenverbindungen und ziemlich engen Auswahlregeln hinsichtlich der beteiligten Atomsorten unterworfen. Es weist in seinem Bau Lücken auf. Unter den bisher bekannten Vertretern dieser Gittertyps sind zwei Gruppen besonders bemerkenswert: a) Legierungsphasen mit Fluoritgitter (z. B.  $\text{PtAl}_2$ ,  $\text{Sb}(\text{LiMg})$ ,  $\text{Sb}(\text{CuZn})$ ,  $\text{PbMg}_2$ ); sie sind durch exakt ganzzahlige Formelzusammensetzung bei fehlendem Homogenitätsgebiet ausgezeichnet; b) Heterotype Mischkrystalle von einigen Fluoriden oder Oxyden, deren Fluoritgitter eine Lückenauffüllung oder auch Lückenvermehrung aufweist (z. B.  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ).

Es wurden Verbindungen untersucht, die beide Besonderheiten a) und b) gleichzeitig realisieren: Die Legierungsphase  $\text{PbMg}_2$  kann in gewisser Annäherung als  $\text{Pb}^{4-}(\text{Mg}^{2+})_2$  aufgefaßt werden. Es wurde festgestellt, daß sie  $\text{PbLi}_4$  (gedacht als  $\text{Pb}^{4-}(\text{Li}^+_4)$ ) homogen einzubauen vermag; der Betrag dieser Löslichkeit reicht bis mindestens 10 Mol-%. Die Gitterkonstante ändert sich dabei kaum. Der Bau der Mischkrystalle könnte nach dem Prinzip der Lückenvermehrung (Leerstellentyp) oder nach dem der Lückenauffüllung gedacht werden. Aus Dichtungsmessun-

gen ergibt sich, daß die tatsächlich vorliegende Konstitution zwischen diesen Grenzfällen liegt und mit der Zusammensetzung in eigenartiger Weise variabel ist.

Für die reinen Verbindungen  $\text{PbMg}_2$ ,  $\text{SnMg}_2$ ,  $\text{GeMg}_2$  wird die pyknometrische Dichte höher als die aus Röntgendifferenzdaten berechnete gefunden. Es ist zu folgern, daß hier nicht das ideale Fluoritgitter vorliegt, sondern trotz formelgenauer Zusammensetzung der Verbindungen eine gewisse Auffüllung der Gitterlücken stattgefunden hat, also eine Gitterfehlordnung vom Additionstyp vorliegt.

#### Aussprache:

Kordes, Jena: 1) Da die Gesamtzusammensetzung der reinen Verbindung  $\text{PbMg}_2$ , bei der Dichtänderung unverändert ist, müssen sich doch wohl Pb- und Mg-Atome (bzw. Ionen) gleichwertig statistisch auf die Zwischengitterplätze verteilen? 2) Interessant wären auch Versuche, 2 Mg durch  $\text{LiAl}$ ,  $\text{LiFe}$  oder  $\text{LiTi}$  zu ersetzen. Vortr.: 1) Ja, diese seltsame Ausnahme muß wohl gemacht werden, denn wir fanden auch bei erhöhter Aufmerksamkeit keine Überstrukturlinien und keine Intensitätsverschiebungen in den Röntgendiagrammen. 2) Der Ersatz von 2 Mg durch  $\text{LiAl}$  dürfte möglich sein und soll geprüft werden. Der Ersatz durch  $\text{LiFe}$  oder  $\text{LiTi}$  ist unwahrscheinlich, da die Komponenten in der Verbindung doch eher metallisch und recht weit entfernt vom gewöhnlichen Ionenzustand sind. In metallischer Hinsicht aber sind Pb und Fe (oder Ti) indifferent und einander verbindungs fremd. Lü. [VB 146]

## Allgemeiner Deutscher Apothekertag in Hamburg

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft am 17. Juni 1949

Die Sitzung wurde von Dr. Runge eröffnet. Dr. Unna begrüßte den Vizepräsidenten der englischen Pharm. Society McNeal, den Delegierten der Schwedischen Apothekersocietät, Herrn Gunnar Källrot, und weitere englische Gäste. Mr. McNeal dankte und brachte zum Ausdruck, daß es ihm eine besondere Freude sei, mit seiner Delegation den Besuch der deutschen Kollegen v. Fisenne und Dr. Unna in England zu erwider. Da Dr. Hampshire von der Britischen Pharmakopoe-Kommission leider verhindert sei, seinen Vortrag zu halten, bat er Dr. Unna, er möchte die deutsche Übersetzung verlesen. Ferner sprach das Ehrenmitglied der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft Mr. F. B. Royal, M. P. S.

C. H. HAMPSHIRE, London: Ein Internationales Arzneibuch.

Ein Versuch, 1874 eine Internationale Pharmakopoe auf Grundlage des Französischen Arzneibuches einzuführen, schlug fehl. Ein auf dem 5. Internationalen Pharmazeutischen Kongreß in London aufgestellter Entwurf wurde 1885 dem 6. Kongreß in Brüssel vorgelegt, scheint jedoch nicht eingeführt worden zu sein.

Später konzentrierten sich die Bemühungen zur Vereinheitlichung hauptsächlich auf starkwirkende Arzneimittel. 1902 wurde die erste internationale Vereinbarung getroffen und 1906 ratifiziert. Eine zweite Vereinbarung kam 1925 auf der Brüsseler Konferenz zustande. Sie besitzt in der erweiterten Fassung noch Gültigkeit. Ihr Artikel 8 enthält eine Tabelle über Stärken und Vorschriften von 77 starkwirkenden Arzneimitteln.

Weiterer Artikel befassen sich mit der Schaffung einer Internationalen Organisation für die Vereinheitlichung der Arzneibücher. Nach Artikel 35 sollte der Völkerbund die Verwaltung übernehmen und die Belgische Pharmakopoe-Kommission einstweilen als zentrales Sekretariat fungieren. 1937 setzte die Gesundheitskommission des Völkerbundes eine technische Kommission von Arzneibuchsachverständigen ein, um eine Internationale Pharmakopoe von begrenztem Umfang in die bisherigen Vereinbarungen einzubeziehen. Im Mai 1938 und im Mai 1939 wurden Versammlungen abgehalten und eine Einigung über einen Vertragsentwurf mit folgenden Punkten erzielt.

- Allgemeine Richtlinien für die Nomenklatur und Stärke galenischer und anderer medizinischer und pharmazeutischer Präparate.
- Einzelabhandlungen über wichtige Arzneimittel, die einer Anzahl von nationalen Arzneibüchern gemeinsam sind, mit dem Ziel, das Ganze in einer Internationalen Pharmakopoe zu vereinigen.

Allgem. Richtlinien, die Liste der Dosierungen und eine große Zahl von Einzelabhandlungen waren bei Kriegsbeginn fertiggestellt. Ebenso waren Beschlüsse über die Einschaltung von Strukturformeln sowie Vorschriften über Sterilisation und die Aufbewahrung von Arzneimitteln gefaßt. Während des Krieges wurden die Arbeiten am Entwurf, insbes. solche die experimentelle Untersuchungen erfordern, von den britischen und amerikanischen Mitgliedern der Kommission fortgesetzt. 1945 konnte bereits ein Interimsbericht veröffentlicht werden. Er enthält: Allgem. Richtlinien, Dosierungen, 47 vollständige Einzelabhandlungen und eine Liste von 166 weiteren in Bearbeitung befindlichen Arzneimitteln. Die Weltgesundheitsorganisation hat jetzt eine Arzneibuchsektion mit einem eigenen Sekretariat. Ein Komitee für die Vereinheitlichung der Arzneibücher trifft sich regelmäßig in Genf. Ihm gehören an: Vorsitzender Dr. C. H. Hampshire-London; Prof. H. Baggesgaard-Rasmussen-Kopenhagen; Prof. E. Fullerton Cook-Philadelphia; Prof. I. R. Fahmy-Kairo; Prof. H. Flück-Zürich; Prof. R. Hazard-Paris; Prof. D. van Os-Groningen.

Mit Herausgabe der mehr als 180 Arzneimittel umfassenden und mit Anhängen über Reagenzien, Testlösungen, Maße, Gewichte, Prüfungsmethoden usw. versehenen Internationalen Pharmakopoe ist Anfang 1950 zu rechnen.

R. JARETZKY, Braunschweig: Beiträge zur Pharmakognosie des Maiglöckchens.

Da von *Herba Convallariae* dem Arzt nur standardisierte Industriepräparate zur Verfügung stehen, bemühte sich Vortr. in Untersuchungen mit seinem Schüler Simon eine stabilisierte und standardisierte Arzneibuchdroge zu schaffen. Die günstigste Erntezeit fällt in die Zeit der Voll-

blüte. Versuche über die Trocknung ergaben, daß sich Wirkstoffverluste bei  $110^\circ$  weitgehend vermeiden lassen. Die Aufbewahrung erfolgt am besten so, wie das D. A. B. VI für *Folia Digitalis* vorschreibt. Weitere Untersuchungen befaßten sich mit den Eigenschaften der galenischen Zubereitungen aus *Herba Convallariae* (Tinktur, Infus, Milchzuckerreibungen).

W. HOFFMANN, Hannover: Der chemische Nachweis der Sulfonamide im Apotheken-Laboratorium.

Vortr. machte zunächst Angaben über Löslichkeitsverhältnisse und Ausmittlungsverfahren. Der chemische Nachweis erfolgt:

- Durch Nachweis der aromatischen Amino-Gruppe mit der Diazoreaktion oder mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in salzsaurer Lösung.
- Durch Nachweis des Schwefels als Sulfat-Ion, nach Erwärmen von 50 mg Sulfonamid mit 2 ml 30% Wasserstoffsperoxyd und 2 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung.
- Kennzeichnung der in den einzelnen Sulfonamiden enthaltenen verschiedenen organischen Gruppen mit Spezialreaktionen.

Beim Albucid wird die Acetyl-Gruppe durch Kochen mit 50 proz. Schwefelsäure abgespalten und in Essigester überführt. Badional, Marbadal, M-P-Puder und Supronal geben in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat weiße Niederschläge. Debenal (Pyrimal) gibt mit der 10-fachen Menge 10 proz. Salzsäure zuerst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit gelbliche Krystalle abscheiden. Globucid reagiert ähnlich, entwickelt jedoch im Gegensatz zu Debenal mit atomarem Wasserstoff keinen widerlichen Geruch. Eleudron (Cibazol) und Globucid können durch eine Reaktion mit Kupfersulfat in alkalischer Medium unterschieden werden. Euvernil und Sulfguanidin spalten beim trockenen vorsichtigen Erhitzen noch vor der Verkohlung Ammoniak ab. Prontalbin und Marfanil geben in schwach natronalkalischer Lösung mit Mayers-Reagens eine weiße Fällung. Marfanil unterscheidet sich vom Prontalbin durch das Vorhandensein von Chlor-Ionen.

I. ESDORN, Hamburg: Probleme der ätherischen Ölbildung.

Vortr. versuchte in umfangreichen Versuchsreihen das Problem der ätherischen Ölbildung in der Pflanze zu klären. Am Campherbasilikum wurde gezeigt, daß in den jüngsten Blättern das meiste ätherische Öl, jedoch mit einem geringeren Camphergehalt gebildet wird. An oberirdischen Pflanzenteilen von *Labialen*, *Umbelliferen* und *Eukalyptus* wurde der Gehalt an ätherischem Öl während des Welkungs- und Trocknungsprozesses geprüft. Der ätherische Ölgehalt steigt bereits kurz nach der Ernte erheblich an und erreicht meist nach 2–4 Tagen ein Maximum. Vortr. schließt hieraus, daß während des Welkens eine Neubildung von ätherischem Öl erfolgt.

Sie versuchte zu klären, ob diese Bildung an das lebende Plasma gebunden oder auch noch postmortale möglich sei. Zu diesem Zweck wurde das Pflanzenmaterial nach der Ernte längere Zeit tiefen Temperaturen ausgesetzt und nach der Entnahme aus dem Eisschrank wieder in bestimmten Zeitabständen auf den Gehalt an ätherischem Öl geprüft. Ein Teil des Materials wurde vor dem Frosten kurz aufgebrüht. Es konnte in allen Versuchen in den nächsten 2 Tagen wieder eine Zunahme des ätherischen Öles beobachtet werden. Vortr. schließt daraus, daß die Bildung der ätherischen Öle zumindest in ihren letzten Phasen nicht mehr an die lebende Zelle gebunden ist. Nach Abschluß ihrer Versuche ging der Vortr. eine Arbeit von Flück aus dem Jahr 1947 zu, der bei Umbelliferen-Wurzeln postmortale Bildung von ätherischem Öl feststellte.

NEUWALD, Hamburg: Neue Ergebnisse mit Digitaliswertbestimmungen.

Vortr. fand bei Untersuchungen von *Digitalis purpurea*-Drogen mit einer kolorimetrischen Geninbestimmungsmethode einen auf Digitoxin bezogenen Glykosid-Gehalt von 0,03–0,1%. Dies stimmt überein mit Ergebnissen von Stoll und Kreis, die aus je einem kg von 10 verschiedenen *Purpurea*-Drogen zwischen 0,039–0,091% Glykoside isolierten. Die Literatur gibt bisher für Digitalisblätter 1% an. Bei Annahme eines mittleren Glykosid-Gehaltes der Digitalisblätter von 0,065% als Digitoxin

entspricht dieser Gehalt 2 Katzenheiten nach Hatcher. Demnach müßte also 1 g Digitalis im Mittel zwei Katzenheiten entsprechen. 1 g der D. A. B. VI Droge hat jedoch 10 Katzenheiten. Mit Zöllner und Harder geführte Untersuchungen ergaben, daß verschiedene Digitalisdrogen bei der biologischen Wertbestimmung an der Katze 5–6 mal, an Temporarien 7,5 mal und am Meerschweinchen 10 mal toxischer sind als dem auf Digitoxin bezogenen Ergebnis der chemischen Wertbestimmung entspricht. Vortr. nimmt bisher unbekannte, die Toxizität erhöhende Stoffe in den Digitalisblättern an.

Göldi mußte bei der therapeutischen Wertbestimmung am herzkranken Menschen Digitalisblätter in Katzenheiten gemessen, in etwa 5-facher Menge gegenüber Digitoxin zur Erzielung der gleichen Wirkung verabreichen. Er glaubt dies darauf zurückführen zu können, daß Digitoxin zu 100%, die Glykoside aus den Digitalisblättern nur zu 20% resorbiert werden. Vortr. weist auf Grund seiner Untersuchungen darauf hin, daß dies nicht der Fall ist, sondern die Digitalisblätter nur 20% der nach der Wertbestimmung an der Katze zu erwartenden herzwirksamen Glykoside enthalten.

R. OPFER-SCHAUM, Marburg: *Mikromethoden zur Identifizierung von Alkaloiden*.

Infolge von Zersetzungerscheinungen oder Krystallwassergehalt sind bekanntlich die Schmelztemperaturen der Alkaloide und ihrer Salze in vielen Fällen unscharf und schlecht reproduzierbar. Sie sind damit nur von geringem Wert für ihre Identifizierung. L. Kofler und H. J. Lenhardt nehmen deshalb die Kennzeichnung von Alkaloiden durch Refraktionsmessungen an ihrem Schmelzen, sowie durch Bestimmung der eutektischen Temperatur mit je 2 Testsubstanzen vor. Vortr. schlägt als einfache und sichere Arzneibuchmethode zur Identifizierung von Alkaloiden die Bestimmung der eutektischen Temperatur mit einer einzigen Testsubstanz in Form einer Mischprobe analog der üblichen Mischschmelzpunktbestimmung vor. Er zeigt, daß sich bei diesem Vorgehen Substanzen, die mit der Testsubstanz gleiche oder ähnliche eutektische Temperaturen aufweisen, einwandfrei unterscheiden lassen. Er gibt weiter Vorschriften, wie sich bei der Bestimmung der eutektischen Temperatur durch den Krystallwassergehalt der untersuchten Substanz bedingte Störungen ausschalten lassen. Die Bestimmung wird im Apparat von Kofler oder im kürzlich vom Vortr. angegebenen einfachen Gerät zur Schmelzpunkt-Mikrobestimmung und Mikrosublimation<sup>1)</sup> vorgenommen. Es besteht aus einem Stativ mit Taschenmikroskop, Aluminiumheizblock und Spiritusbrenner.

#### Verband der Direktoren pharmazeutischer Hochschulinstitute

Der Verband hielt am 17. und 18. Juni 1949 in Hamburg unter Leitung seines Vorsitzenden, Prof. Dr. H. P. Kaufmann-Münster, im Anschluß an die Apotheker-Tagung eine stark besuchte Vortragsveranstaltung im Hörsaal des Chemischen Instituts ab. Sie wurde eröffnet mit drei Übersichts-Referaten (s. u.). Es folgten spezielle Einzelvorträge, denen sich z. T. eine lebhafte Diskussion anschloß. Die nächste Vortragsveranstaltung soll in Mainz im Frühjahr 1950 stattfinden.

H. P. KAUFMANN, Münster i. W.: *Neuzeitliche Entwicklung der Fettforschung*.

Fette und Fettprodukte sind für die Pharmazie bedeutsam. Die Fette selbst können Heilmittel sein, z. B. die Leberöle der Seetiere und die Fette der Chaulmoogra-Gruppe. Wichtig sind die reinen „essentiellen Fettsäuren“, die therapeutisch verwendet werden. Weiter werden Fette und Öle als Salben, Emulsionen, Linimente und als Lösungsmittel für Arzneistoffe (*Oleum camphoratum*) benutzt. Unter den Salzen der Fettsäuren sind medizinische Seifen und Pflaster von besonderer Bedeutung.

Qualitative und quantitative Ermittlung der ungesättigten Fettsäuren in Naturfetten: Den bekannten titrimetrischen Verfahren schlossen sich jüngst die Methoden der Absorptions-Spektrographie erfolgreich an. So ist es möglich, auch in komplizierte Fettsäure-Gemische der Natur Einblick zu nehmen. Damit eröffnen sich neue Wege zur Erkennung der Veränderung der Fette, z. B. durch Oxydation, Polymerisation oder Hydrierung.

Verarbeitung von Fetten, Austauschstoffe. Vitamine und Sterine werden durch Molekulardestillation aus Fetten destilliert, durch Adsorption (*Chromatofuge*<sup>2)</sup>) oder Perkolation mit geeigneten Lösungsmitteln gewonnen, nichttrocknende Öle werden für Zwecke der Lack-Industrie durch „katalytische Konjugierung“ in trocknende übergeführt. Die kontinuierliche Butterherstellung ist berufen, den Butterfertiger zu verdrängen. Zur Extraktion von Ölsaaten werden neuartige Lösungsmittel benutzt, so z. B. verflüssigtes Propan. Zur Zerlegung von Glyceriden ist die Verwendung selektiv wirkender Lösungsmittel auch technisch gebräuchlich.

Die Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren in Naturfetten, bei den *Balsaminaceen*<sup>3)</sup> vergesellschaftet mit Essigsäure, stützt die Auffassung einer biologischen Synthese auf dem Wege der Aldol-Kondensation aus Acetaldehyd. Untersuchungen an einer besonderen Wurmhart (*Lycastis ranauensis*) zeigten, daß bei der Umwandlung von Kohlehydraten in Fett die Phosphatide eine sehr wichtige Rolle spielen. Bei dem genannten Versuchstier genügten Spuren von Lecithin, um eine starke Verfettung am Mitteldarm, ein erhöhtes Wachstum und eine schnellere Eiablage zu bewirken. In einem Schaubild zeigte der Vortr. die „biologische Ganzheit“ der Lipide und ihre Wechselbeziehungen zu den übrigen Zellbestandteilen.

<sup>1)</sup> Südd. Apotheker-Z. 89, 269 [1949]. Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 436 [1949].

<sup>2)</sup> Vgl. Angew. Chem. B. 20, 31 [1948].

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 24 [1947].

F. v. BRUCHHAUSEN, Braunschweig: *Die Abwandlung von Alkaloiden zu neuen Arzneimitteln*.

Vortr. schilderte die synthetischen und halbsynthetischen Verbindungen, die nach dem Vorbild von hochwirksamen Alkaloiden geschaffen wurden und deren wirksame Gruppen enthalten.

Vom Morphin führte der Weg zum Dolantin zu weiteren wirksamen Verbindungen wie Diphenyl-dimethylamino-äthylbutanon (das in den Ticarda-Hustentropfen verwandt wird) und Polamidon<sup>4)</sup>, die im Testversuch die gleichen biologischen Reaktionen, vor allem die s-förmige Haltung des Schwanzes der Mäuse, wie das Morphin auslöst.

Nach dem Vorbild des Papaverins schuf die Fa. Merck die strukturell sehr nahe verwandten Präparate Eupaverin und Neupaverin. Weitere Untersuchungen führten in der Folgezeit zu einfacheren Verbindungen, wovon das Sestron erwähnt wurde.

Das Kokain diente als Vorbild einer Reihe Anaesthetika. Gleich in der Piperidin-Struktur sind die zunächst synthetisierten Eukaine, die aber bald verlassen wurden. Es wurde der Weg zu dem von Fourneau entwickelten Stovain gezeigt, der in der Folgezeit zu zahlreichen weiteren Verbindungen führte, von denen besonders das Tutocain, das Larcocain und das Pantocain erwähnt wurde, wobei bei letzterem besonders auf dessen Tiefenwirkung hingewiesen wurde.

Bei den sich vom Arecolin ableitenden Verbindungen Cesol und Cesol neu wies der Vortr. auf die Arbeiten des Apothekers E. Jahns hin, der sowohl die Konstitutionsaufklärung, als auch die Synthese der Areka-Alkaloide im Apotheken-Laboratorium durchführte.

Beim Curare, das in letzter Zeit vor allem in Amerika eine wichtige Ergänzung der Narkose geworden ist, wurden das Physostigmin und das Prostigmin genannt, die beide antagonistische Wirkung zum Tubocurarin aufweisen und vor allem in der Narkose zur Behebung plötzlich auftretender Atemlähmungen verwendet werden.

W. HEUBNER, Berlin: *Über Wirkungsweise der Adstringentien*.

Bisher wurde meist versucht, die Wirkung aus sehr allgemeinen Beziehungen, etwa „Eiweißfällung“ schlechtweg, abzuleiten. Demgegenüber lassen sich Beobachtungen machen, die für durchaus spezifische stoffliche Beziehungen, „Affinitäten“ besonderer Art sprechen. Für 3 ganz verschiedene Adstringentien, Tannin, Aluminiumsulfat und Silbernitrat, ließ sich feststellen, daß sie aus Konzentrationen, die die Dehnbarkeit isolierter Froschlungen vermindern, also „zusammenziehend“ wirken, sich in ganz bestimmten morphologischen Strukturen des Gewebes anreichern, wie in elastischen und fibrösen Fasern und Membranen, auch ein wenig auf der Oberfläche von Zellen, daß sie aber nie ins Innere des Protoplasmas eindringen und überhaupt die anatomischen Formen unberührt lassen. Beim Studium der Anlagerung an Oberflächen roter Blutzellen ergab sich eine große Analogie zwischen den Adstringentien Gerbstoff, Aluminium- und Zinksalz, während andere nicht adstringierende Metallsalze, wie etwa des zweiwertigen Eisens oder Cadmiums, sich abweichend verhielten. Die Befunde lassen sich schwer deuten ohne die Annahme selektiver Reaktion bestimmter Metalle mit bestimmten Eiweißkörpern.

G. SCHENCK, München: *Über die chemische Wertbestimmung der Bitterstoffe Lactucin und Lactucopikrin*.

Der Milchsaftr. der *Lactuca virosa* enthält die Bitterstoffe Lactucin und Lactucopikrin. Die pharmakologische Untersuchung bewies, daß beide die Träger der therapeutischen Wirkung des Milchsaftr. sind. Eine orientierende Bestimmung des Gesamtgehaltes an Bitterstoffen im Milchsaftr. oder im Lactucarium kann nach der gustometrischen Methode von Wasicky durchgeführt werden. Die quantitative Extraktion der Bitterstoffe mit organischen Lösungsmitteln wird durch kräftig wirkende Lösungsvermittler sehr gestört, diese müssen daher vor der Extraktion mit Hilfe von Elektrolyten entfernt werden. Die Bitterstoffe lassen sich sowohl im sauren wie im alkalischen Medium in farbige Verbindungen überführen. Auf diese Reaktionen konnten kolorimetrische Bestimmungsmethoden aufgebaut werden. Wird eine alkalische Lösung der Bitterstoffe mit Kaliumcyanid versetzt, so färbt sich das Lactucopikrin bei Belichtung rot und kann in Mengen von 50 γ noch quantitativ bestimmt werden. Unterbleibt die Belichtung, so entstehen fluoreszierende Verbindungen, welche es gestatten, noch 0,1 γ Bitterstoff qualitativ und wenige γ quantitativ zu bestimmen.

Die chemischen Bestimmungsmethoden eignen sich für Forschungsarbeiten und Betriebskontrollen, können aber keine ausreichende Aussage über die therapeutische Wirkung von *Lactuca*-Zubereitungen machen, da diese weitgehend von hemmenden oder fördernden Begleitstoffen abhängig ist.

W. AWE, Braunschweig: *Messungen der Oberflächenspannung im Vergleich mit der Ermittlung des hämolytischen Indexes*.

Literaturangaben lassen keine oder keine eindeutige Parallelität zwischen dem hämolytischen Index (HJ) und der Oberflächenaktivität ( $\Delta_s$ ) von Saponinlösungen erkennen. Beschränkt man sich aber, wie in unseren Versuchen, jeweilig auf ein Saponin bzw. eine Droge und untersucht gleichartig gepufferte Lösungen, so ist die Parallelität bei Senega und Rößkastaniensaponin eindeutig feststellbar. Umfangreiche Messreihen mit Senega-Auszügen und mit Lösungen von Rößkastaniensaponin ergaben:

1. Zur Bestimmung des hämolytischen Indexes wird an Stelle der üblichen Totalhämolysen als Ablesepunkt der eben erkennbare Hämolysbeginn (*Index haemolyticus initialis*) vorgeschlagen, der bei nicht klar filtrierenden Pflanzenauszügen schärfer erkennbar ist.

2) Vgl. diese Ztschr. 62, 53 [1950].

- Nach Versuchen mit Senegawurzel und Roßkastanien besteht für Auszüge aus verschiedenen Sorten derselben Saponindroge innerhalb gewisser Grenzen Proportionalität zwischen der Oberflächenaktivität und der hämolytischen Wirkung.
- Beobachtete Abweichungen von der Proportionalität sind von derselben Größenordnung wie die Schwankungen der hämolytischen Indices bei mehrfacher Bestimmung an gleicher Substanz.
- Bestimmungen einer Kennzahl für die Oberflächenaktivität zeigen bei mehreren Untersuchungen an gleicher Substanz geringere Fehlerbreite als der hämolytische Index.
- Danach erscheint eine mit Hilfe einer einfachen Messung der Tropfengröße ermittelte Kennzahl für die Oberflächenaktivität zur Wertbestimmung eines saponinhaltigen Auszuges mindestens ebenso geeignet wie der umständlicher zu bestimmende hämolytische Index.

Die Oberflächenaktivität wurde mit Hilfe des Stagonometers von Traube (Gerhardt-Bonn) in einer für Reihenversuche abgeänderten Form ermittelt.

Die experimentellen Unterlagen werden im Archiv der Pharmazie veröffentlicht.

#### H. THIES, München: Über die Inhaltsstoffe von *Arbutus unedo*.

Die Blätter des Erdbeerbaumes, *Arbutus unedo* L., wurden 1917 erstmals von Wasicky als Ersatz für Bärentraubenblätter vorgeschlagen. Der Erdbeerbaum gehört zu den Ericaceen und ist mit der Bärentraube nahe verwandt. Er besitzt aber wesentlich größere Blätter als sie und kommt in Strauch- und Baumform im ganzen Mittelmeergebiet, besonders im dalmatinischen Küstenland in reichen, oftmals waldbildenden Beständen vor. Daher könnte er wirtschaftlich als geeignet angesehen werden, wenn die therapeutischen Voraussetzungen erfüllt sind.

Im letzten Kriege ergab eine entsprechende Prüfung, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Rosenthalers, daß eine Isolierung des Arbutins aus Erdbeerbaumblättern, auch bei sehr weitgehender Reinigung der wirkstoffhaltigen Extrakte durch direkte Krystallisation nicht möglich erscheint. Es konnte aber durch Abscheidung als 2,4-Dinitrophenyläther eindeutig festgestellt werden. Bei Behandlung gereinigter Extrakte mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und methanolischer Natronlauge nach Reichert-Turkewitsch schieden sich reichliche Mengen als gelbliche Krystallnadeln ( $F_p = 184-187^\circ$ ) ab. Die quantitative Bestimmung des Arbutins in Erdbeerbaumblättern nach Kuhn-Schäfer ergab Werte von 2,5-3% gegenüber 9-10% bei Bärentraubenblättern.

Trotzdem erscheint die therapeutische Verwendung nicht empfehlenswert, da im Vergleich zu Bärentraubenblättern bei niedrigem Arbutin-Gehalt sehr reichlich Gerbstoff vorhanden ist, der sich darüber hinaus durch ein besonders hohes Agglutinationsvermögen gegenüber roten Blutkörperchen auszeichnet. Das Gerbstoff-Arbutin-Verhältnis für Erdbeerbaumblätter ergibt etwa 12:1, für Bärentraubenblätter nur 3:2. Bei einer therapeutischen Verwendung der Erdbeerbaumblätter lassen diese großen Gerbstoffmengen unangenehme Nebenwirkungen befürchten, die den Nutzen der Droge in Frage stellen.

#### K. E. SCHULTE, München: Untersuchungen über die Einwirkung von Thioglykolsäure auf Keratinsubstanzen.

Thioglykolsäure spaltet schon bei Zimmertemperatur in weitem pH-Bereich die Disulfid-Bindungen der Cystin-Brücken zwischen den Polypeptid-Ketten der Keratinfasern, zu denen auch das menschliche Kopfhaar gehört, unter Ausbildung von zwei Sulfhydrylgruppen (W. I. Patterson u. Mitarb.). Vortr. hat eine Methode entwickelt, die schon unter den Bedingungen der Kaltwellenbehandlung die geringen Veränderungen des Keratins chemisch erfaßt<sup>5)</sup>.

#### R. SPRINGER, München: Beobachtungen bei Versuchen zur Keimfreimachung mittels Ultraschall.

Vortr. beschreibt die Versuchsanordnungen und die angewandten Geräte, von denen das auf dem piezoelektrischen Prinzip beruhende bei einer Frequenz von 800 kHz 45 Watt abstrahlte und das nach der Magnetostriktion arbeitende bei 175 kHz 40 Watt abstrahlte. Als Testsubstanz wurde Milch verwendet. Es konnte in keinem Falle absolute Keimfreiheit erzielt werden. Welche Veränderungen erfahren die einzelnen Inhaltsstoffe bei der Beschallung und ist eine Ultraschall-Sterilisation, sollte sie gelingen, überhaupt vertretbar?

Die Veränderung der pH-Werte der beschallten und der unbeschallten Milch ist unterschiedlich. Die beschallte Milch wird während 10 Tagen nur sauer und zeigt gegenüber nichtbeschallter Milch während dieser Zeit keine alkalische Fäulnis. Eine chemische Veränderung des Milchzuckers und des Milchfettes konnte nicht festgestellt werden. In den einzelnen Eiweißfraktionen konnte unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen eine Verschiebung zugunsten des sog. Reststickstoffs festgestellt werden, die im Durchschnitt 1,3% betrug. Bei intensiver Beschallung betrug die Zunahme an Reststickstoff über 7%. Hand in Hand mit dem Abbau hochmolekularer Stoffe konnte eine Abnahme in der Viscosität festgestellt werden.

Der größte Verlust wurde bei den Wirkstoffen beobachtet. Die Abnahme von Ascorbinsäure beträgt im Durchschnitt 25%, teilweise über 50%. Der Verlust an sog. Gesamt-Vitamin C war wesentlich geringer und betrug ungefähr  $\frac{1}{4}$  des Verlustes an Ascorbinsäure. Während Vitamin B<sub>1</sub> sich als beständig erwies, wurde Vitamin B<sub>2</sub> teilweise bis zu 75% abgebaut. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Fermente Peroxidase und Reductase waren um das Vierfache verzögert.

<sup>5)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 456 [1949].

Daher ist es nicht angebracht, Stoffe der Ultraschall-Behandlung auszusetzen, die als wirksame Bestandteile die hier als zersetzt erkannten Substanzen enthalten. Es wurde der Hinweis gegeben, daß möglicherweise bei der therapeutischen Anwendung des Ultraschalls ähnliche unerwünschte Abbau-Erscheinungen auftreten.

#### H. C. BRIESKORN, München: Über das gemeinsame Vorkommen eines charakteristischen Oxyterpen in den Blättern der Ätherischöl-führenden Labiaten.

Vortr. berichtete über eine krystalline Substanz vom  $F_p 278^\circ$ , die bisher aus den Labiaten *Melissa officinalis*, *Salvia officinalis*, *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Origanum Majorana* und *Satureja hortensis* isoliert werden konnte. Auf Grund der Verbrennungswerte und orientierender Reaktionen wird auf ein Oxyterpen der Bruttoformel ( $C_{10} H_{16} O$ ) geschlossen. Die Tatsache, daß diese Krystalle nur in ätherischöl-haltigen, nicht dagegen in ätherischöl-freien Labiaten, wie z.B. *Galeopsis ochroleuca*, gefunden werden konnten, macht bestimmte Zusammenhänge zwischen dieser Substanz und dem ätherischen Öl dieser Pflanzenfamilie wahrscheinlich. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird demnächst ausführlich berichtet.

#### H. VOGT, Kiel: Über die Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid durch aktivierte Oxalsäure und ihre Verwendung bei der Bestimmung von Quecksilber.

Oxalsäure-Lösungen können durch kleine Mengen bestimmter Stoffe, z. B. Kaliumpermanganat, in einen Zustand besonderer, gesteigerter Reaktionsfähigkeit versetzt werden. Als wesentliche Merkmale einer in dieser Weise aktivierten Oxalsäure sind zu nennen: 1) die Fähigkeit, zugesetztes Sublimat sofort zu Kalomel zu reduzieren, 2) molekularen Sauerstoff zu hydrieren, d. h. in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, 3) das allmähliche Abklingen der aktivierten Form der Oxalsäure in der Lösung.

Zur Erklärung wurde z. B. die Bildung von Ameisensäure und Glyoxalsäure als Zwischenprodukte bei der Oxydation der Oxalsäure genannt. Daß die Kalomel-Ausscheidung in mit Sublimat versetzten Lösungen von Ameisensäure und Glyoxalsäure durch Inhibitoren, wie Phenole oder Küpenfarbstoffe, nicht gehemmt wird, wie es in Lösungen aktiverter Oxalsäure der Fall ist, spricht dagegen. — Einige Autoren vertreten die Ansicht, daß es sich bei der aktivierten Oxalsäure um eine Elektronenaktivierung handelt, bei der eine Bildung von aktiviertem Wasserstoff in der aktivierten Oxalsäuremolekül erfolgt. Wieland nimmt an, daß eine Aufnahme von Anregungsenergie aus dem primären Oxydationsvorgang stattfindet, die auf zunächst nicht betroffene Oxalsäuremolekülen übertragen wird, welche dadurch aktiviert werden.

An Stelle von Kaliumpermanganat kann auch Kaliumpersulfat oder das System  $Fe^{2+}/H_2O_2$  zur Aktivierung herangezogen werden.

Die Reduktion von Sublimat zu Kalomel durch aktivierte Oxalsäure verläuft quantitativ, wenn bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden. Eine Mindestmenge an Oxalsäure-Lösung ist erforderlich, die durch ausreichenden Zusatz von Kaliumpermanganat „aktiviert“ wird. Auch bei der Verwendung von Kaliumpersulfat als Anregungssubstanz ist eine quantitative Reduktion zu erzielen. Bestimmte Stoffe beeinträchtigen die Abscheidung von Kalomel, z. B. ein Zusatz von Salzsäure oder Chloriden infolge von Komplexbildung. Jedoch läßt sich auch in Lösungen, die Sublimat und Natriumchlorid zu gleichen Teilen enthalten, die Reduktion quantitativ leiten, wenn die zur Aktivierung zugesetzte Menge Kaliumpermanganat vergrößert wird.

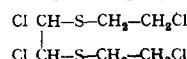
#### F. BIEDEBACH, Frankfurt a. M.: Über den Wirkungsmechanismus der Arzneimittel.

Vortr. gab eine kurze Übersicht über das Problem des Zusammenhangs von Konstitution und Wirkung der Arzneimittel, der in den weitaus meisten Fällen noch im Dunkeln liegt. Um einen Schritt vorwärts zu gelangen, sei es erforderlich, möglichst eingehend den betreffenden Wirkungsmechanismus kennen zu lernen. Als Beispiel wurden die Verhältnisse beim Tryparsamid und Physostigmin geschildert. Hieraus wurde abgeleitet, daß der Gesamtvorgang in seine einzelnen Phasen zerlegt und diese bei den zu untersuchenden Substanzen jeweils miteinander verglichen werden müßten.

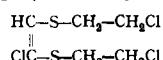
#### E. SCHNEIDER, Marburg: Über eine Synthese medizinisch interessanter Thioäther.

Die Umsetzung von Arylschwefelhalogeniden mit Olefinen führt zu β-halogenierten Thioäthern. Die Anwendung dieser Reaktion auf die Darstellung reiner aliphatischer β-halogenierter Thioäther setzt die Darstellung aliphatischer Schwefelhalogenide voraus, die bisher mit wenigen Ausnahmen nicht bekannt waren. Bei  $-40^\circ$  ließen sich aus aliphatischen Mercaptanen mit Sulfurylchlorid oder elementarem Chlor oder Brom die betreffenden Schwefelhalogenide darstellen, die aber infolge ihrer Unbeständigkeit nicht zu destillieren sind. Durch Oxydation mit konz.  $HNO_3$  lassen sie sich aber in die betreffenden Sulfohalogenide überführen, die weiter mit gasförmigem  $NH_3$  in die krystallisierten Sulfonamide verwandelt wurden. Einleiten von Äthylen in eine Lösung der Schwefelhalogenide in Tetrachlorkohlenstoff ergab die betreffenden β-halogenierten Thioäther. So wurden u. a. aus Methylschwefelchlorid β-Chloräthyl-methylsulfid, aus Äthylschwefelchlorid β-Chloräthyl-äthylsulfid erhalten. Als beständiges primäres aliphatisches Schwefelchlorid konnte aus β-Chloräthylmercaptan und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff β-Chloräthylschwefelchlorid  $Cl-CH_2-CH_2-SCl$  vom  $Kp_{21\text{ mm}} 41-42^\circ$

erhalten werden. Bei der Umsetzung desselben mit Acetylen in Tetrachlorkohlenstoff erhält man neben wenig  $\beta$ -Chlorvinyl- $\beta$ -chloräthylsulfid vorwiegend  $\alpha$ ,  $\beta$ -Bis( $\beta$ -chloräthylmercapto) 1,2-dichloräthan.



Dieses geht schon bei Zimmertemperatur unter HCl-Abspaltung in das  $\alpha$ ,  $\beta$ -Bis( $\beta$ -chloräthylmercapto)-chloräthylen über.



Beide Verbindungen geben ein gut krystallisiertes Disulfon, welches zur Analyse benutzt wurde.

O. Sch.-K. [VB 142]

## Deutsche Physikalische Gesellschaft in der Brit. Zone

21.—25. September 1949, Bonn

M. JOERGES und A. NIKURADSE, München: Zur Deutung zwischenmolekularer Effekte mit Hilfe der Dipolmomente, Volumeneffekte und Ramanpektraten binärer und ternärer Systeme organischer Flüssigkeiten. (Vorgetr. von M. Joerges).

Zur Klärung der bei der Assoziation polarer Flüssigkeiten auftretenden Erscheinungen wurde u. a. das System Methanol/Aceton (Me/Ac) mit und ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff untersucht.

1. Für das binäre Gemisch Me/Ac ergibt sich eine in bezug auf die Zusammensetzung symmetrische Volumenkontraktion von maximal 0,4 cm<sup>3</sup>/Mol. Nach Zusatz von etwas CS<sub>2</sub> zeigt das Gemisch mit etwa 0,25 Molant. Ac den größten Volumeneffekt.

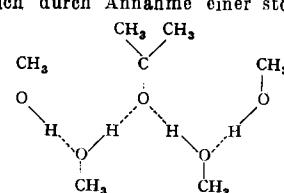
2. Die Berechnung des mittleren Dipolmomentes aus der gemessenen Dielektrizitätskonstante wurde sowohl nach der Debeyeschen, als auch nach der die Polarisation der Dipole berücksichtigenden Onsager-Kirkwoodschen Formel durchgeführt. Da letztere den wirklichen Verhältnissen mehr gerecht wird, werden allein die mit ihr gewonnenen Ergebnisse betrachtet: Das mittlere Dipolmoment von Me/Ac ist nahezu unabhängig von der Zusammensetzung. Es zeigt sich ein sehr schwaches Minimum bei etwa 0,3 Molant. Ac. Das Minimum wird wesentlich ausgeprägter, wenn dem Gemisch etwas CS<sub>2</sub> zugesetzt wird.

3. Im Ramanpektrum des Me wird bei Zusatz einer äquimolaren Menge Ac eine Erniedrigung der OH-Deformationsfrequenz 1113 cm<sup>-1</sup> um 6 cm<sup>-1</sup> beobachtet, während die C-O-Frequenz des Me (1033 cm<sup>-1</sup>) praktisch ungeändert bleibt. Andererseits wird die C=O-Frequenz von Ac, bei 1710 cm<sup>-1</sup> durch Zusatz von Me um etwa 4 cm<sup>-1</sup> vermindert, im ternären Gemisch mit CS<sub>2</sub> sogar um 7 cm<sup>-1</sup>.

4) Das relative Streuvermögen von Me/Ac an den Linien 1033 und 1710 cm<sup>-1</sup> wurde bestimmt. Da die Lage der Me-Linie durch Zusatz von Ac nicht beeinflußt wurde (s. o.), war auch keine Änderung des Streuvermögens dieser Linie zu erwarten. Die gesamte tatsächlich beobachtete Verminderung des relativen Streuvermögens von Ac/Me muß daher im wesentlichen auf eine Verminderung des Streuvermögens der Aceton-Schwingung zurückgeführt werden. Es zeigte sich ein deutliches

Minimum des Ausdrückes  $\lg \frac{J_{\text{Ac}} N_{\text{Me}}}{J_{\text{Me}} N_{\text{Ac}}}$  ( $J$  = Streuintensität,  $N$  = Teilchenzahl im Gemisch) bei etwa 0,2 Molant. Ac.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch Annahme einer stöchiometrischen Assoziationsverbindung der Form Ac<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> deuten. Auf Grund der Beobachtungen am Raman-Spektrum hat man dabei Wasserstoff-Brücken zwischen den Sauerstoffatomen von Aceton und Methanol anzunehmen. Damit ergibt sich als Grundgerüst:



Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff bewirkt in allen Fällen eine Verschärfung der durch die Bildung der Übermoleküle hervorgerufenen Effekte, da er offenbar eine störende Wechselwirkung der Übermoleküle zurückdrängt.

E. FISCHER, Tübingen/Hechingen: Dielektrische Relaxationszeit und Assoziation.

Um die Relaxationszeiten reiner Dipolfüssigkeiten oder konzentrierter Lösungen polarer Substanzen molekularetheoretisch zu deuten, mußte 1) die Frage der Absolutwerte der Relaxationszeiten beantwortet werden für den Fall, daß die Dipolmoleküle verdünnt gelöst sind in einer unpolaren Flüssigkeit und praktisch keine Dipolwechselwirkung ausüben und 2) mußte ein brauchbarer Ansatz für das innere Feld die Möglichkeit geben, für reine Dipolfüssigkeiten die Relaxationszeiten mit den in verdünnter Lösung gemessenen sinnvoll in Beziehung zu setzen (Erweiterung der Onsager-Theorie auf die Relaxation<sup>1)</sup>).

Mit diesen Grundlagen läßt sich zunächst zeigen, daß die Relaxationszeiten von nicht-assoziierten reinen Dipolfüssigkeiten denjenigen ihrer verdünnt gelösten Molekülen entsprechen, d. h. die Moleküle der Dipolfüssigkeit verhalten sich bei ihrer Rotationsbewegung wie die verdünnt gelösten Einzelmoleküle. Assoziierte Flüssigkeiten und Lösungen weisen dagegen charakteristische Erhöhungen der Relaxationszeiten gegenüber der verdünnten Lösung auf, wegen der Volumenvergrößerung der durch das Feld zu orientierenden Partikeln. Beim System Äthylalkohol/CCl<sub>4</sub> ist diese Erhöhung am stärksten bei mittleren Konzentra-

tionen, zum reinen Alkohol hin nimmt die Relaxationszeit wieder ab, bzw. die rotatorische Beweglichkeit der Dipole zu. Schwache Assoziation läßt sich durch die empfindlich ansprechende Relaxationszeit bereits sicher nachweisen. (Guajakol in Benzol bei höheren Konzentrationen).

In der Lösung von Phenol in CCl<sub>4</sub> lassen sich aus den Erhöhungen der Relaxationszeiten mittlere Zähligkeiten der Assoziationskomplexe auswerten, die mit den bei kleineren Konzentrationen UR-spektroskopisch bestimmten (Mecke) übereinstimmen. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich die Assoziationsenergie ebenfalls in Übereinstimmung mit den anderen Methoden. Darüber hinaus läßt sich durch die Relaxationszeit die Assoziation bei höheren Konzentrationen bis zur reinen Dipolfüssigkeit verfolgen, wo die Angabe einer mittleren Zähligkeit nur mehr formale Bedeutung hat und offenbar eine dementsprechend strukturelle Änderung eintritt. Als Beispiel einer stark assoziierten und schwer löslichen Substanz wurde Imidazol in Benzol untersucht und der Verlauf der Assoziation mit der Konzentration bei verschiedener Temperatur und damit die Assoziationsenergie bestimmt.

W. MORSCH, Bonn: Die Bestimmung der Assoziation im amorphen Selen auf Grund von Viscositätsmessungen.

Die Länge der im flüssigen und amorphen Selen röntgenographisch nachgewiesenen Kettenmolekülen war bisher nicht bekannt. Sie läßt sich aus Viscositätsmessungen ableiten, wenn man die von Flory für polymerisierte Fadenmolekülen gefundene lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Zähligkeit und der Quadratwurzel aus der Kettenlänge auch für die Selen-Schmelze als gültig ansieht. Es wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß ein Zusatz von Jod zur Selen-Schmelze deren Viscosität stark erniedrigt, eine Erscheinung, die auf eine Anlagerung des Jods an die freien Kettenenden zurückgeführt werden muß. Durch Variation der zugesetzten Jod-Menge läßt sich die Kettenlänge übersichtlich verändern, da angenommen werden kann, daß das Jod sich vollständig in monoatomarer Form an die Enden der durch Temperaturbewegungen vorübergehend erzeugten Kettenbruchstücke anlagert und ihre Wiedervereinigung verhindert.

Die Viscosität wurde in Abhängigkeit von der zugesetzten Jod-Menge mit einem Kapillarviscosimeter gemessen. Die Auswertung erfolgte auf Grund der Floryschen Beziehung. Als durchschnittliche Kettenlänge ergab sich im reinen Selen bei 200° C ein Wert von 121, bei 300° ein solcher von 94 Atomen.

E. W. BECKER, S. SCHOLZ und W. VOGELL, Marburg/L.: Anreicherung von <sup>13</sup>C nach dem Austauschverfahren.

Die Anreicherung der für Indikatorversuche wichtigen Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Isotope läßt sich besonders günstig mit dem von Urey und Mitarbeitern entwickelten Austauschverfahren durchführen. Es beruht auf dem geringfügigen chemischen Unterschied der Isotope, der seinen Ursprung in Quanteneffekten hat. Im Fall des <sup>13</sup>C verwendet man den Austausch zwischen wässriger Natriumcyanid-Lösung und gasförmiger Blausäure, der zu einer schwachen Anreicherung des schweren Kohlenstoffs in der Gasphase führt. Der Elementareffekt wird dadurch rektifikationsartig vervielfacht, daß die Blausäure unten in eine Füllkörpersäule eingeblasen wird, am Kopf der Kolonne mit Natronlauge reagiert und als wässrige NaCN-Lösung der Gasphase entgegenströmt. Das <sup>13</sup>C reichert sich am oberen Ende der Kolonne an. Um das Verfahren näher zu studieren wurde in Marburg eine zweistufige Anlage errichtet. Die erste Stufe besteht aus 4 Glasrohren von 24 mm lichter Weite und je 2,5 m Länge. Die zweite Stufe, die von der ersten mit etwa 4fach angereichertem Material gespeist wird, setzt sich aus 3 ebenso langen Glasrohren von 12 mm Innendurchmesser zusammen. Die Kolonnen sind mit 4 mm Glasspiralen gefüllt. Die Anlage wird nach den bei der Anreicherung des <sup>15</sup>N gewonnenen Erfahrungen<sup>2)</sup> täglich etwa 3—5 g NaCN mit 10—15% <sup>13</sup>C liefern. (Natürliche Konzentration = 1,2%). Bisher wurde in Vorversuchen, die sich mit dem Zusammenwirken der zwei Stufen befassen, 6,6 proz. Material erhalten. Eine der Hauptschwierigkeiten bietet die starke Polymerisation der Blausäure, die durch das von Urey und Mitarbeitern empfohlene Na<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nur ungünstig zurückgedrängt wird. Die Isotopenanalysen wurden mit einem einfach-focussierenden 60°-Massenspektrometer durchgeführt. Die auf das Mischungsverhältnis bezogene Fehlergrenze der Messungen betrug etwa 1%.

R. SCHALL, Weil a. Rh.: Feinstrukturaufnahmen in ultrakurzen Zeiten mit dem Röntgenblitzrohr.

Zur röntgenographischen Beobachtung von dynamischen Gitterdeformationen wie sie z. B. bei Explosionsauftreten, sind Belichtungszeiten unter 10<sup>-6</sup> sec. erforderlich. Sie können bei genügend großer Strahlungsintensität nur mit dem Röntgenblitzrohr erreicht werden. Eine obere Grenze der pro Blitz erzeugten Strahlungsdosis ist durch die Möglichkeit der Verdampfung von Elektrodenmaterial gegeben. Da während der kurzen Belichtungszeit eine Drehung des Präparates, wie sie beim Braggschen Verfahren erforderlich ist, nicht durchgeführt werden kann, muß die beugende Fläche des Krystals mit einem konvergenten Strahlenbündel beleuchtet werden, das die zur Erfüllung der Interferenzbedingung erforderliche Mannigfaltigkeit von Einfallswinkeln enthält. Um Primärbild der Anode und Beugungsbild auf dem Film zu trennen, wurde eine halbkreisförmige Anode verwendet. Ihr gegenüber steht eine Ringkathode aus Molybdän, in deren Inneren sich das Austrittsfenster aus Cellophan befindet. Die Kondensatorspannung liegt direkt an Anode und Kathode. Die Auslösung des Blitzes erfolgt durch eine in kleinem Abstand von der Kathode angebrachte Zündelektrode.

<sup>1)</sup> Ann. Physik (6) 6, 117 [1949].

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 88 [1947].

Es wurde gewöhnlich mit der K-Strahlung des Kupfers gearbeitet. Um ein möglichst günstiges Verhältnis von Eigenstrahlung zu Bremsstrahlung zu erzielen, soll die Kondensatorspannung des Blitzrohres etwa 6 mal so groß sein wie die Anregungsspannung der Linie. Für die K-Strahlung des Cu kommen also 50–70 kV in Betracht.

Von den bekannten Aufnahmeverfahren, die ein konvergentes Bündel benutzen, hat sich die focussierende Methode nach Cauchois am besten bewährt. Sie ermöglicht die Aufnahme auswertbarer Diagramme mit nur einem Blitz. Als Anwendungsbeispiel wurde die dynamische Deformation des Gitters einer Glimmerfolie untersucht, die durch explosionsartige Verdampfung einer aufliegenden Aluminiumfolie hervorgerufen wurde. Bei verhältnismäßig schwachen Belastungen entspricht das Diagramm einer reinen Kompression, bei stärkeren ergeben sich kompliziertere Diagramme, deren Schärfe und Intensität mit zunehmender Belastung abnimmt.

**H. SCHWEICKERT, Pretzfeld:** Über die Leitfähigkeit von mikrokristallinem Selen.

Wenn amorphes Selen auf über 60° erwärmt wird, entsteht mikrokristallines, hexagonales Selen, welches elektrischen Strom leitet. Seine spezifische Leitfähigkeit hängt ab von der Temperatur und Dauer dieser Behandlung und es ist möglich, bei Ausschaltung von Belichtungs- und Anisotropie-Effekten den Einfluß geringer Halogen-Zusätze zu untersuchen. Dazu wurden in Kompensationsschaltung zylindrische Stäbchen bei einigen Volt Spannung gemessen, um Übergangswiderstände an den Elektroden zu eliminieren.

Selen-Sorten verschiedener Hersteller zeigen in Abhängigkeit von der Zeit einer Temperung bei 210° Unterschiede der Leitfähigkeit um etwa 5 Zehnerpotenzen, wobei die niederohmigen Proben Maxima aufweisen. Ausgehend von einem nach einer Methode von Borelius gereinigtem Selen wurde Halogen als  $\text{Se}_x\text{Cl}_y$  bzw.  $\text{SeOCl}_y$  zugesetzt. Dabei wurde die Chlor-Konzentration zwischen 1 und  $30 \cdot 10^{-5}$  verändert, deren Bestimmung nach einer von Iwantschew ausgearbeiteten Methode erfolgte. Die Maxima der Leitfähigkeit bei der 210°-Temperatur steigen mit dem Halogengehalt des Selens an und werden zeitlich um so früher erreicht, je größer die Cl-Konzentration des Ausgangs-Selens ist. Durch die Temperung geht aber Halogen verloren, was durch Analysen von Selen mit Chlor- und Brom-Zusatz kurvenmäßig belegt werden konnte. Dabei beträgt für die gewählte Form der zylindrischen Stäbchen mit bestimmten Abmessungen die Halbwertszeit, d. h. 50% Halogenverlust, bei Chlor 20 und bei Brom 100 Minuten. Der damit errechnete effektive Chlor-Gehalt des Selens ergibt eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Leitfähigkeit und des Chlor-Gehaltes im Tempermaximum. Die Leitfähigkeitskurven von zwei Selen-Proben stimmen in ihrem abfallenden Ast mit dieser Beziehung überein.

Es wird daraus die Folgerung gezogen, daß bei der Temperung der Anstieg der Leitfähigkeit von halogenhaltigem, mikrokristallinem Selen auf den Übergang amorph-kristallin zurückzuführen ist und daß der Abfall mit dem Halogenverlust zusammenhängt. Die Mischung von zwei technischen Selen-Sorten ergibt bei verschiedenem Halogengehalt Leitfähigkeitskurven, deren Maxima von der genannten Beziehung abweichen, derart, daß zur Erzielung gleicher Leitfähigkeit ein höherer Chlor-Gehalt notwendig ist. Es wird vermutet, daß diese Differenz durch halogenkompensierende Verunreinigungen im technischen Selen bedingt ist. Ein derartiger Einfluß wird am Beispiel eines halogenhaltigen Selens mit Thallium-Zusatz gezeigt.

Be. [VB 148]

## Physikalisches Kolloquium der Universität Marburg am 11. Juli 1949

**P. P. EWALD, Belfast:** Fourieranalyse von Krystallen.

Bei einer Fourieranalyse macht man von der bekannten Tatsache Gebrauch, daß die Röntgenstreuamplitude der Interferenz an der Netzebene (hkl) der Amplitude der Elektronendichtewelle senkrecht zu dieser Netzebene proportional ist. Die Phasen beider Wellen sind gleich. Die Entwicklung dreifach periodischer Funktionen, wie es die Elektronendichte des Krystals ist, in eine dreifache Schar von harmonischen Termen der Grund- und Oberschwingungen ist nach Sätzen der orthogonalen Funktionssysteme immer möglich. — Leider kann man aus den Röntgenaufnahmen nur die Amplituden, nicht aber die Phasen entnehmen. Für die Ermittlung der Elektronenverteilung erhebt sich also die sehr schwierige Frage, mit welchen Phasen die Dichtewellen zu addieren sind. Bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums können die Phasen nur 0 oder  $\pi$  sein (positives oder negatives Vorzeichen der cos-Funktion). In der Praxis ist die Fourieranalyse auf solche Fälle beschränkt. Trotz dieser Vereinfachung macht die Bestimmung der Vorzeichen noch einige Mühe. Wenn man aber bei bekannter Struktur durch die Fouriersynthese Aufschluß über die Bindungsverhältnisse erlangen will, kann man die Vorzeichen teilweise durch Vergleich mit dem Strukturfaktor bestimmen. Selbst bei größtenteils bekannten Vorzeichen ist die Durchrechnung einer dreidimensionalen Synthese nur mit einem erheblichen Aufwand an Rechenarbeit möglich; man beschränkt sich deshalb oft auf Projektionen der Elektronendichte auf bestimmte Netzebenen; dadurch verringert sich die Zahl der zur Auswertung heranzuziehenden Reflexe erheblich. Zur Projektion auf die Ebene (001) braucht man z. B. nur die Reflexe (hk0), für (010) (h0l) usw. auszumessen.

Oft sind die Intensitäten der Interferenzen für große hkl nicht der Messung zugänglich. Man muß deshalb die Reihe abbrechen. Dieser Fehler bewirkt das Auftreten kurzwelliger Störungen der Elektronendichte geringer Amplitude (sogenannte Abbruchswellen). Diese machen sich besonders in Gebieten geringer Elektronendichte störend bemerkbar.

Für die Beurteilung der Frage nach der Natur der chemischen Bindung, für die man gerade diese Stellen untersuchen muß, ist das besonders unangenehm. Man hilft sich hier durch Einführung eines künstlichen Temperaturfaktors (erhöhte Rechentemperatur). Dadurch wird zwar eine Verbreiterung der Elektronendichtemaxima bewirkt, aber man gewinnt den Vorteil, daß besonders die Intensitäten mit großen Werten für h, k, l, herabgesetzt werden, und damit der Einfluß der vernachlässigten Dichtewellen herabgedrückt bzw. ausgeschaltet wird.

Wenn statt der Amplituden und Phasen der Dichtewellen die Quadrate der Amplituden ohne Berücksichtigung der Phasen eingeführt werden, erhält man ein Diagramm, aus dem man alle vorkommenden Abstände im Krystall mit ihren Richtungen im Raum und ihrer Häufigkeit ablesen kann. Dieses Verfahren, das also rein mechanisch durchführbar ist, heißt „Patterson-Analyse“, und wird immer dann einer Fourieranalyse vorausgehen müssen, wenn die Krystallstruktur nicht bekannt ist.

Trotz allem bringt die Frage nach dem Vorzeichen der Fourieramplituden bei unbekannter Struktur eine große Rechen- und Probierarbeit mit sich und man hat sich in letzter Zeit sehr bemüht, Aufschluß darüber zu erlangen. Wie Harker und Kasper (1948) gezeigt haben, kann man über die Schwarzschen Ungleichungen in Abhängigkeit von der Krystalsymmetrie Beziehungen der Vorzeichen gewisser Interferenzen erhalten, die das Ausprobieren wesentlich erleichtern können. Auch experimentelle Methoden sind entwickelt worden. Daß sich die Gitterkonstanten von Hämoglobinkristallen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Quellung kontinuierlich ändern, wurde z. B. zur Ermittlung der Vorzeichen ausgenutzt. Die dabei resultierenden kontinuierlichen Intensitätsänderungen aller Interferenzen geben wertvolle Aufschlüsse, weil die Struktur der Hämoglobinmolekülen für alle Quellungsgrade erhalten bleibt.



In zweijähriger Rechenarbeit ist neuerdings die teilweise dridimensionale Synthese von Naphthalin durchgeführt worden<sup>1)</sup>. Die Naphthalin-Moleküle sind danach völlig eben. Die Elektronendichte der C-Atome ist bei 1 am größten und bei 3 am kleinsten (s. Bild). Das steht in Analogie zur verschiedenen chemischen Angreifbarkeit des H an den Stellen 2 und 3. Jag. [VB 138]

## Therapiekongreß Karlsruhe, 3.-10. September 1949

**L. LENDLE, Göttingen:** Strophanthin- und Digitalis-Therapie.

Die chemischen Unterschiede zwischen den Digitalisglykosiden I. und II. Ordnung sind gering. Dem entspricht, daß auch biologisch und klinisch nur quantitative und zeitliche Wirkungsunterschiede bestehen. Dem fünfgliedrigen Lacton-Ring, an dessen Stelle sich bei Scillaglykosiden und Krötengiften ein Sechsring mit zwei Doppelbindungen findet, schreibt man die Verankerung am Herzmuskel zu. Über die Chemie dieses Vorganges ist wenig bekannt. Die Albumine des Serums, die Myosin-Faktion des Herzmuskeleiweißes u. a. Eiweißstoffe bieten Möglichkeiten für die Glykosidbindung. Lösung aus der Bindung und Elimination beruhen auf hydrolytischer Spaltung der Zuckeranteile. Daneben wird die Möglichkeit einer sterischen Umlagerung im Ringsystem angenommen. Die Wirkung aller Strophanthus- und Digitalisglykoside ist eine systolische, besonders deutlich am geschwächten Herzen. Eine diastolische erschlaffende Wirkung mit aktiv erhöhtem Schöpfvolumen ist nicht bewiesen, die Deutung der früher als spezifisch angesehenen Pulsverlangsamung ungewiß. Digitalisglykoside ökonomisieren die Leistung des insuffizienten Herzens durch Verminderung des  $\text{O}_2$ -Verbrauchs und Verbesserung der Assimilation von Zucker und Milchsäure. Hinsichtlich der Wirkungsbreite haben neuere Forschungen aus dem Krayer-schen Institut ergeben, daß für alle Glykoside ohne Unterschied die mittlere therapeutische Dosis bei 15%, die mittlere toxische Dosis bei 60% der letalen Dosis liegt. Resorption, Verteilung und Elimination weisen bei den einzelnen Glykosiden Unterschiede auf. Strophanthus-, Convallaria- und Scillaglykoside sind oral unzuverlässig, Digitoxin verliert dagegen bei oraler Anwendung kaum an Wirksamkeit. Abschließend wurde die sich jetzt auch in Deutschland verbreitende Therapie mit Digitoxin behandelt.

**F.R. E. KOCH, Bonn:** Experimentelle Untersuchungen über das herzwirksame Prinzip der Convallaria majalis.

Die jahreszeitlichen Schwankungen im Glykosid-Gehalt der Pflanzen erklären die unzuverlässige Wirkung der bisher verwendeten galenischen Zubereitungen bei oraler Anwendung. Vortr. berichtet über die Forschungen, die in den Laboratorien der Fa. Madaus zur Entwicklung eines oral zuverlässigen wirksamen Convallaria-Präparates führten. Das herzwirksame Prinzip, das Convallatoxin, ist ein 1-Rhamnosid des k-Strophanthidins. Ähnlichkeit mit dem Strophanthus-Glykosiden ergibt auch die pharmakologische Prüfung. In Kumulationsversuchen nach Lendle, die mit  $1/5$  der letalen Dosis 19 Tage lang durchgeführt wurden, fanden sich bei Convallatoxin und Strophanthin keine Wirkungsreste. Während Digitoxin und Caleum sich in der Wirkung addieren, entfaltet Calcium bei Convallatoxin und Strophanthin eine entgiftende Wirkung.

**E. RENTZ, Lübeck:** Die intravenöse Aminophenazon-Therapie und das Herzkreislauftsystem.

Die Wirkungsweise der intravenösen Aminophenazon-Therapie wird als „Stoß in das vegetative Gefüge“ mit Verlauf der Impulse über den Sympathicus gedeutet. Die ausgezeichnete Wirkung dieser Therapie bei Migräne und Herzkomplikationen der akuten Polyarthritis wird gestreift, das Hauptgewicht jedoch auf Erörterung der als belanglos anzusehenden Nebenwirkungen und ihre Vermeidung gelegt. Abgesehen

<sup>1)</sup> S. C. Abrahams, J. M. Robertson u. J. G. White, Acta Cryst. 2, 233, 288 [1949].

vom Schock bei zu rascher Injektion gehören Kreislaufstörungen nicht zum Bilde der Aminophenazon-Wirkung. Selbst bei der Schocktherapie mit intravenös injiziertem Aminophenazon werden im Gegensatz zu allen anderen Schockmitteln Herz und Gefäße nicht geschädigt, es macht sich vielfach sogar eine herzstärkende Wirkung bemerkbar. Die Präparate Aneuxol (20 proz. Aminophenazon) und Brufalgin (10 proz. Aminophenazon mit Calcium und Salicylsäure) enthalten keine schädlichen Lösungsvermittler. Eine Agranulocytose nach intravenöser Aminophenazon-Therapie wurde bisher noch nicht beobachtet.

**MUSCHAWEK, Lauda:** *Wirkungsmechanismus und Wirkungsbreite von Rutin.*

Vortr. demonstriert Versuche an Ratten, bei denen die durch Unterdruck erzeugten kapillaren Blutaustritte (Petechien) vor und nach Rutin-Behandlung gezählt wurden. Es ergab sich unter Rutin-Schutz eine deutliche Erhöhung der Kapillarresistenz, erkennbar an einer Verminderung der Blutaustritte.

**SOHNIES, Karlsruhe:** *Die Pyriferbehandlung der bakteriellen Endocarditis.*

Es wurden 9 Kranke kombiniert mit Pyrifer und Penicillin, 1 Kranke nur mit Pyrifer behandelt. Bei 4 Patienten war die Diagnose bakteriologisch gesichert. Als Kriterien des Behandlungserfolges galten Blutsenkungsgeschwindigkeit, Temperaturverlauf, Beeinflussung der Anämie und des Urinsedimentes. Pyrifer zeigte eine unterstützende Wirkung auf die Penicillin-Behandlung. Der Wirkungsmechanismus konnte nicht geklärt werden. Die Höhe des durch die Pyriferinjektion erzeugten Fiebers ist gleichgültig. Drei Patienten starben, 3 bekamen ein Recidiv, 4 blieben bis zum Zeitpunkt des Vortrages ohne Recidiv.

**NEUGEBAUER, Karlsruhe:** *Wirksame pflanzliche Diuretica.*

Vortr. berichtet über klinische Erfahrungen mit dem Apocynum-glykosid Cymarin. Dieses in seiner Herz- und Kreislaufwirkung strophantin-ähnliche Glykosid beeinflußt auch direkt die Nierengefäße und führt zu einer stärkeren Diurese als die Scillaglykoside. Seit 1937 laufende klinische Untersuchungen haben als Indikationsgebiete für Cymarin kardiale und renale Ödeme sowie Ascites verschiedener Aetiologie herausarbeiten können. Bei intravenöser Anwendung wirkt Cymarin wie k-Strophanthin.

**W. SCHWABE, Karlsruhe:** *Grundlagen und Bedeutung der Crataegus-Therapie.*

Das in den Früchten des Weißdorns enthaltene Crataeguslacton hat, wie G. Schimert 1943 mit der Reinschen Stromuhr an Hunden nachwies, eine coronargefäßweiternde Wirkung. Als Indikationen für die Crataegus-Therapie ergeben sich leichtere Fälle von Coronarisuffizienz, die Intervallbehandlung der Angina pectoris und zusätzliche Verabreichung während Strophanthin- oder Digitalis-Behandlung.

## Rundschau

Element 97, ein fünftes Transuran, wurde am 19. Dezember 1949 von Wissenschaftlern der Universität Berkeley in Kalifornien (USA) gewonnenen, wie Prof. Seaborg, der an den Arbeiten teilgenommen hatte, bekanntgab. Als Name ist entsprechend dem Entdeckungsort Berkelium vorgeschlagen. — Bo.

Über die geometrischen Grundlagen der Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Termaufspaltungen in Molekel- und Krystallverbindungen berichtet P. Niggli. Die Entwicklung der modernen Quantentheorie hat für die optische Erforschung des Krystall- und Molekelbaus viel Erfolg gehabt. Eine besondere Bedeutung haben dabei u. a. die Raman-Spektren gewonnen, aus deren Frequenzen man viele Rückschlüsse auf den Aufbau der schwingenden Molekel ziehen konnte. Niggli bringt eine einfache und vollständige Ableitung aller Schwingungstypen aller möglichen Teilchen- oder Punktkonfigurationen. Die Herleitung der notwendigen Sätze erfolgt in enger Analogie zu der heute üblichen Ableitung der 230 Raumgruppen aus den 32 Krystallklassen, ohne auf die Gruppentheorie zurückzugreifen. Um zu den Raumgruppen zu gelangen, muß man nämlich für Drehachsen auch Schraubenachsen und für Spiegelachsen auch Gleitspiegeln zulassen. Ganz analog ordnet man hier jedem Teilchen eine Schwingung zu und leitet aus den Symmetrieverbindungen die Auswahlregeln für den möglichen Schwingungstyp ab. Aus der Voraussetzung, daß sich nach Ausführung einer Symmetrieroberung (des unbewegten Systems) beim schwingenden System ebenfalls wieder die Identität einstellen soll, kann alles abgeleitet werden. Man erhält damit die Bedingungen der Schwingungstypen einzelner Symmetrieelemente und leitet durch Kombination der Symmetrieelemente alle Möglichkeiten der Symmetrieklassen ab. Tabellen mit allen Schwingungstypen, Symmetrieeigenschaften und Freiheitsgraden spezieller Schwingungen geben ein wertvolles Hilfsmittel zum Verständnis mancher Fragen der Molekelstrukturfororschung. (Helv. Chim. Acta 32, 770, 913, 1453 [1949]). — JI. (711)

Im Kupfer-(I)chlorid-Dampf liegt eine Mischung von CuCl und Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> vor. Beim Siedepunkt von flüssigem Cuprochlorid unter Atmosphärendruck bei 1632° beträgt der Partialdruck des Monomeren nur 11%, wie L. Brewer und N. L. Lofgren aus Dampfdichtebestimmungen schließen. Bei 1300° K betragen die Bildungswärmen aus den Elementen unter Standardbedingungen bei CuCl(g) 18,8 ± 4 kcal, bei Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(g)

G. DOMAGK, Elberfeld: *Chemotherapie der Tuberkulose.*

Nach einem kurzen Überblick über die zur Schaffung der Thiosemicarbazone führende Entwicklung betonte Vortr., daß Tb I z. Zt. das niedrigste zu dosierende Chemotherapeuticum gegen die Tuberkulose ist<sup>1)</sup>. Es genügen tgl. 0,1 bis 0,2 g. Leberschädigungen ernster Art haben sich nicht gezeigt. Ikerus trat bei Tb I-Behandelten weniger häufig auf als bei nicht mit Tb I Behandelten. An Meerschweinchen lassen sich erst mit sehr hohen Dosen Leberschädigungen erzielen. Mit dem wasserlöslichen Tb VI gelingt es im Tierexperiment, die Generalisierung tuberkuloser Einzelherde zu verhindern. Kombinationen von Tb I und PAS im Verhältnis 1:9 haben sich bewährt. Entscheidend war aber nach Meinung des Vortr. der Tb I-Anteil. Die Nebenwirkungen des Streptomycins können durch gleichzeitige Tb I-Verabreichung abgeschwächt werden. Die Entwicklung neuer Stoffe in Richtung der Thiosemicarbazone ist nicht zu erwarten. Das wasserlösliche Tb VI hat sich in Dosen von 0,02 und 0,03 für die intralumbale und intracavernöse Behandlung bewährt. An zahlreichen Lichtbildern werden die histologischen Veränderungen unter Tb I-Behandlung demonstriert. Die für Tuberkulose typischen Epitheloidknötchen lösen sich auf, käsig Herde werden bindgewebig umwachsen und frei von Histiozyten. Solange diese noch Bakterien verschleppen können, kommt es auch unter chemotherapeutischer Behandlung zu Streuungen. Für die Zukunft entscheidend wichtig ist die Sterilisierung der Kavernen durch Injektion löslicher Thiosemicarbazone. Es werden einzelne Befunde demonstriert, nach denen eine Auflösung der Tuberkelbazillen unter Tb I-Einwirkung anzunehmen ist. Doch hält Vortr. diese Frage noch nicht für endgültig entschieden.

Über die Verwirklichung der Domagk'schen Forderung nach Sterilisierung der Kavernen berichteten Kuhmann-Mölln und Malluche-Falkenstein. Ersterer hat ein eigenes Verfahren ausgearbeitet, das die intracavernöse Anwendung von Tb VI unter Röntgenkontrolle gestattet. Malluche drainiert die Kavernen nach Mondali und injiziert gleichzeitig mit Tb VI Penicillin zur Verhütung einer Stichkanalinfektion. Neben den rein kasuistischen Referaten über die Behandlung der weiblichen Genitaltuberkulose (Bernhard-Duisburg-Hamborn) und der Kehlkopftuberkulose mit Tb I war der Vortrag von Ritter-Regensburg über die Tb I-Behandlung chirurgischer Tuberkulosen bemerkenswert, da nach ausführlicher Literaturübersicht besonders auf die durch Tb I hervorgerufenen Nebenerscheinungen eingegangen wurde. Zur Kontrolle der Leberfunktion haben sich Thymol-Trübungstest und Takata-Reaktion als unzureichend erwiesen, während die Großsche Probe und die Cadmiumsulfat-Reaktion befriedigende Ergebnisse brachten. Während die anaemisierende Wirkung von Tb I schon von Bernhard erwähnt wurde, hatte Ritter über einen Fall von Agranulocytose zu berichten. Tuberkulöse Fisteln wurden durch Injektion von Tb I oder Tb VI behandelt. Eine Resistenzsteigerung der Tuberkelbazillen wurde nicht beobachtet.

Ba.

[VB 147]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 80 [1950].

— 61,1 ± 2 kcal und bei CuBr(g) 23,3 ± 1,2 kcal. Bei Cuprobromid und Cuprojodid liegen wahrscheinlich ebenfalls Polymere im Dampfraum vor. (Amer. Chem. Soc., 114th Meeting, 14. 9. 48). — W. (715a)

Ga<sup>3+</sup>-Ionen lassen sich quantitativ ausschütteln durch Chloroform-Lösungen von 8-Hydroxychinolin aus wässriger Lösung zwischen pH 3 und 6. Es entstehen gelbe Lösungen mit einem Absorptionsmaximum bei 395 mμ, die dem Beerschen Gesetz gehorchen. 0,1 bis 2,5 mg Ga<sup>3+</sup>/1 CHCl<sub>3</sub> sind so nach Angaben von Th. Moeller und A. J. Cohen sicher bestimmbar. — (Amer. Chem. Soc. 114th Meeting 13. 9. 48). — W. (716)

Die coulometrische Bestimmung von Halogenid-Ionen empfehlen J. J. Lingane und L. A. Small. Die Elektrolyse wird mit einer Silberanode, deren Potential sorgfältig eingestellt ist, entsprechend der Reaktion Ag + X<sup>-</sup> = AgX + e als Makro- oder auch als Halbmikroverfahren quantitativ durchgeführt. Die Bestimmung von J<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup> oder J<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>-Gemischen ist genauer als bei der argentometrischen Titration; Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>-Gemische können wegen der Mitfällung von AgCl mit dem AgBr nicht gut analysiert werden. (Analyst. Chemistry 21, 1119 [1949]). — Eh. (710)

Ein bei Zimmertemperatur wirksames festes Adsorbens von SO<sub>2</sub> für die Mikro-C-H-Bestimmung beschreibt G. Ingram. Das Reagens wird durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Silberoxyd und Silbermetavanadat auf 150° bereitgestellt. Dabei verbinden sich die Silbersalze zu einem grauen Produkt von der Zusammensetzung des Orthovanadats. Von diesem unterscheidet es sich jedoch in seinen Eigenschaften. Die Füllung absorbiert kein CO<sub>2</sub>. Ihre Farbe schlägt bei Erschöpfung nach braun um. (Analyst. Chim. Acta 3, 137/43 [1949]). — J. (735)

Einen neuen empfindlichen Cyan-Nachweis, der zur Feststellung von Leuchtgas geeignet ist, gibt F. Feigl an. Er beruht darauf, daß innerkomplexe Palladium-Verbindungen mit Dioximen, in denen das Metall maskiert ist, durch Cyanid unter Freilegung der organischen Komponenten demaskiert werden. Ein Tropfen der alkalischen Lösung von Palladium-dimethylglyoxinat wird auf der Tüpfelplatte mit der zu untersuchenden Lösung und einem Tropfen Nickelsalz-Lösung versetzt. Ein roter Niederschlag zeigt Cyanid an. Empfindlichkeitsgrenze 0,2 γ Cyanid, Konzentrationsgrenze 1:250000. (Analyst. Chim. Acta 3, 300—09 [1949]). — J. (734)