

Deutsche Pharmakologische Gesellschaft

4.—7. Oktober 1953, Bonn

Auf der Tagung wurden als Hauptthemen „Neue Wege zur Dämpfung von Stoffwechsel und Nervensystem“ und „Blutgerinnung“ behandelt.

In der Einführung zum 1. Hauptthema berichtete *Weese* (Düsseldorf), daß *Laborit* in dem Bestreben, den Operationsschock zu unterdrücken und die Narkose zu erleichtern, die Wirkung einer Reihe von Arzneimitteln studierte, die über verschiedenartige Wirkungsmechanismen eine Spasmolyse und Stoffwechselentspannung herbeiführen. Der erste brauchbare Stoff zur Narkoseerleichterung war das Phenothiazin-Derivat *Phenergan* bzw. *Atosil*. Bei der Durchsicht weiterer Phenothiazin-Derivate wurde das Rp 4560 (Megaphen)¹⁾ als bisher optimale Verbindung erkannt. Daneben wurden weitere Phenothiazin-Derivate (Padisal, Dibutil, Latibon) erprobt. Mischungen dieser Substanzen, die im einzelnen unterschiedliche pharmakologische Wirkungsspektren haben, wurden unter der Bezeichnung „cocktail lytique“ als Narkose-Hilfsmittel in der Klinik angewandt. Wird mit diesen Mitteln und zusätzlicher Kühlung eine drastische Senkung der Körpertemperatur und des Stoffwechsels herbeigeführt, so kann ein Patient in einen „künstlichen Winterschlaf“ versetzt werden. Dieser Zustand verlangsamer und verringerter Stoffwechselaktivität darf nicht dem natürlichen Winterschlaf einiger Säugetiere gleichgesetzt werden. Der natürliche Winterschlaf vollzieht sich unter anderen Voraussetzungen als die medikamentös bedingte Stoffwechseldepression. Beim Winterschläfer kommt es zu einer partiellen Rückbildung der innersekretorischen Drüsen, die an der hormonalen Steuerung des Stoffwechselgeschehens mitwirken. Eine Abwehrreaktion tritt bei dieser Umstellung nicht auf. Bei Warmblütern dagegen, die nicht zum Winterschlaf befähigt sind, oder aber bei Winterschläfern, die sich im sommerlichen Zustand befinden, löst jede Abkühlung Abwehrreaktionen aus, die der Aufrechterhaltung der normalen Körpertemperatur dienen. So kommt es zur Stoffwechselsteigerung, zur Inanspruchnahme aller Energiequellen bis zur völligen Erschöpfung. Dann erst sinkt die Körpertemperatur, und die Tiere gehen zugrunde. Diese energieverbrauchende Erregungs- und Abwehrphase kann unter dem Einfluß der Pharmaka aus der Phenothiazin-Reihe ausgeschaltet werden.

Bénite (Paris) gab einen Überblick über die tierexperimentellen Grundlagen des künstlichen Winterschlafs. An Beispielen zeigte er, wie durch die Ruhigstellung des vegetativen Nervensystems die Resistenz des Organismus gegenüber Abkühlung gesteigert wird. Diese Ruhigstellung wird am besten durch eine Mischung von Megaphen, Atosil und Delantin erreicht.

Laborit (Paris) führt den Schockzustand frisch operierter Patienten auf pathophysiologische Funktionen zurück, die unter dem Einfluß des vegetativen Nervensystems stehen. Diese peripheren Vorgänge können zwar durch peripher angreifende Mittel gebremst werden. Vor allem mit Megaphen gewonnene Ergebnisse weisen aber darauf hin, daß sie auch durch die Unterbrechung zentral gelegener Reflexbögen gehemmt werden können. Man kann mit diesen Mitteln sogar Stoffwechselvorgänge in jeder lebenden Zelle verlangsamen. Die Arzneiwirkung bewirkt im Energiestoffwechsel eine Umorientierung; der Kohlehydratstoffwechsel wird gestört, zur Unterhaltung des Lebens werden Eiweiß- und Fettreserven herangezogen, wenn auch das Stoffwechselgeschehen im ganzen verlangsamt ist.

Laborit berichtete weiter, daß er z. Zt. auf eine neue Art versucht, den künstlichen Winterschlaf dem natürlichen besser anzugeleichen. Ausgehend von der Erkenntnis, daß das somatotrope Hypophysenhormon im Winterschlaf vermehrt ausgeschieden wird, wurden Patienten zusätzlich mit diesem Hormon behandelt.

Im Rahmen des 2. Hauptthemas sprachen *Koller* (Zürich) über bekannte und neue Ergebnisse in der Physiologie und Pathophysiologie von Gerinnungsfaktoren und *Jürgens* (Basel) über die pharmakologische Beeinflussung der Blutgerinnung. Gerinnungswirksame Pharmaka wirken auf die Blutstillungsfunktionen der Gefäße, auf die Substrate der Gerinnung oder aber auf Organe und Gewebe, welche Gerinnungsbestandteile bilden. In der Therapie werden von den körpereigenen gerinnungaktiven Stoffen vorwiegend Thrombokinase, Thrombin und Fibrin zur Blutstillung und Heparin für die Behandlung der Thrombose verwandt. Von den körperfremden Stoffen gebraucht man Dicumarol und analog wirkende Verbindungen, die sog. Heparinoide und Seltener Erden zur Thrombose-Therapie; außerdem findet Vitamin K₁ Anwendung bei der Hypothrombinämie. Im einzelnen wurde über die Wirkung der verschiedenen Pharmaka ausgeführt, daß man Plasma- und Gewebethrombokinase unterscheidet. Letztere ist nach Zerstörung der sie enthaltenden Zellen sofort gerinnungs-

aktiv, während Plasmathrombokinase erst durch das Zusammenwirken eines Plättchenfaktors mit zwei Plasmafaktoren und Calcium aktiv wird. Thrombokinase wirkt lokal angewandt örtlich blutstillend, in großer Verdünnung i.v. verabreicht hat sie auch allgemein blutstillende Wirkung. Thrombin, ein Eiweißkörper mit Fermentnatur, der aus Plasma gewonnen wird, kann lokal zur Blutstillung verwandt werden. Die Wirkung des Heparins, in internationales Einheiten ausgedrückt, ist an das Vorhandensein von mehreren in der Albumin-Fraktion, den Plättchen und im Plasma gefundenen Co-Faktoren abhängig. Die i.v. Zuführung einer 1 proz. Protaminsulfat-Lösung neutralisiert Heparin durch Bildung eines unlöslichen Salzes. Heparin-Ersatzprodukte (sulfurierte Kohlenhydrate, sulfurierte Xylane, Alginsäure-ester, Pektin-Derivate), kurz Heparinoide genannt, erreichen weder die Aktivität noch die Verträglichkeit von Heparin. Dem Dicumarol ist eine Reihe synthetisch hergestellter Verbindungen mit gerinnungshemmenden Eigenschaften folgt, von denen einige therapeutische Verwendung finden. Sie hemmen die Prothrombin- und Faktor-VII-Bildung, lassen aber den Faktor V (Owen) unbeeinflußt. Dabei wird Vitamin K₁ anscheinend aus einem Holoferment, das maßgeblich an der Prothrombin- und Faktor-VII-Bildung beteiligt ist, verdrängt. Von den neueren synthetischen Präparaten werden Marcoumar, Tromexan und 2-Methyl-2-methoxy-4-phenyl-5-oxo-dihydropyran-3(2-^o)-1(1) benzopyran (Compound 63 Link) genannt. Sie unterscheiden sich durch Wirkungsdauer, -intensität und Toxizität von Dicumarol. Die fettlöslichen Vitamine K₁ und K₂, von denen K₁ aktiver als K₂ ist, sind Derivate der Naphthochinone. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Länge und Sättigung der Seitenkette. Fettlösliche Vitamin-K-Präparate sind als Dicumarol-Antagonisten unentbehrlich geworden. Die Synthese von K₂ ist kürzlich *Isler* in Basel geglückt²⁾. Da auch andere Naphthochinon-Verbindungen Vitamin-K-Wirkung haben und diese Stoffe z.T. wasserlöslich sind, wurden sie, wie z. B. das Phosphorsäure-Derivat Synkavit, in die Therapie von Hypothrombinämien eingeführt.

Fr. [VB 523]

Pflanzenschutz-Tagung der Biologischen Bundesanstalt

Heidelberg, 5. — 9. Oktober 1953

Auf der Eröffnungsitzung wurde erstmalig Frau Prof. *Westerdijk*-Niederlande die *Otto-Appel*-Denkmünze überreicht, die im vergangenen Jahr noch zu Lebzeiten des inzwischen in hohem Alter verstorbenen Seniors des deutschen Pflanzenschutzes Geheimrat *Appel* gestiftet wurde.

Aus den Vorträgen:

KOTTE, Freiburg: *Dringende Pflanzenschutzprobleme im deutschen Obstbau*.

Daß im Obstbau heute vermehrt Ernährungs-krankheiten auftreten, ist auf die Intensivierung des Obstbaues zurückzuführen. Der übliche Nährstoffersatz wiegt die Steigerung der Ernten durch Pflege und Pflanzenschutzmaßnahmen nicht auf. Insbesondere fehlt es am Ersatz der Spurenelemente.

Die zahlreichen Viruskrankheiten, deren Diagnose besonders schwer ist, verlangen eine Sichtung auf ihre tatsächliche Bedeutung für die Praxis. Vordringlich ist die Bearbeitung der Viruskrankheiten der Erdbeeren und Himbeeren.

Wesentlich für die Praxis ist der Ausbau und die Untermauerung des Warndienstes. Vor einer Überbewertung der biologischen Schädlingsbekämpfung warnt der Vortr.

NIEMEYER, Bernkastel: *Dringende Pflanzenschutz-Probleme im deutschen Weinbau*.

Bei der Bekämpfung des Roten Brenners im Frühjahr 1953 sind Kupferschäden besonders bei Anwendung der Kupferkalkspritze entstanden. Kupferoxychloride sind weniger gefährlich. Kupferfreie Mittel hätten keine Schäden gebracht. Bei der Bekämpfung von Oidium seien Blattverbrennungen durch Schwefel vorgekommen. Zwischen dem Zeitpunkt der Spritzung und dem Auftreten der Schäden seien 14 Tage vergangen. Von den Meteorologen wird deshalb die Notwendigkeit langfristiger Prognosen gefordert.

UNTERSTENHÖFER, Leverkusen: *Probleme und Aussichten der inneren Therapie bei Pflanzen*.

Für die Aufnahme innertherapeutischer Insektizide gilt, daß bei Applikation an die Pflanzenoberseite die Blattunterseite und die oberen Sproßteile die größte Aufnahmefähigkeit haben. Bei gleichaltrigen Pflanzen hängt die Aufnahme vom Alter

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 270 [1953].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 264 [1953].

der betr. Pflanzenteile ab. Bei der Aufnahme durch die Wurzeln ist die Bodenart von Bedeutung. Wird der Wirkstoff durch die Wurzel aufgenommen, so kommt er in alle aufnehmbaren Leitungen. Bei der Aufnahme durch das Blattwerk sind erhebliche Unterschiede vorhanden und eine Weiterleitung in alle Teile ist nicht gewährleistet. Die verschiedenen Pflanzenteile bleiben verschieden lange toxisch und zwar am längsten die Blätter. Die Inaktivierung des Wirkstoffs durch Zersetzung ist weitgehend vom Alter der Pflanzen abhängig. Es wird angenommen, daß von der gesamten Wirkstoffgruppe auch eine stimulierende Wirkung ausgeht. Die Möglichkeit der Ausbildung resisterenter Typen von Insekten wird als wenig wahrscheinlich angesehen. Die Präparate, insbes. „Systox“ (W.Z.), wirken ausgesprochen selektiv, und zwar nach bisherigen Erkenntnissen nur gegen Blattläuse, Spinnmilben und Blattwespen. Mikroorganismen im Boden werden nicht beeinträchtigt. Bei der Prüfung innertherapeutischer Mittel sind Schwierigkeiten vorhanden, da die Pflanzen als selbständiges Milieu und der Schädling als selbständiges Individuum zu berücksichtigen sind. Auch müssen die vom Schädling bevorzugten Pflanzenteile bei Prüfung der Mittel beachtet werden. Hinsichtlich der innertherapeutischen Fungizide liegen erste positive Ergebnisse vor. In dieser Hinsicht können auch vielleicht die Antibiotika eine Rolle spielen. Die Wirkung kann von einer Inaktivierung der Toxine ausgehen.

BORG MANN, Berlin-Dahlem: *Hygienische Gesichtspunkte bei der Anwendung von Systox.*

Beim Systox ist die Hemmung der Cholinesterase 10–30 mal stärker als bei der Thio-Verbindung (E 605). Hinsichtlich der mittleren letalen Dosis bei Maus und Ratte liegt Systox praktisch in der gleichen Größenordnung wie E 605 (perorale Anwendung). Bei subkutaner Anwendung bestehen bei der Maus Unterschiede insofern, als hier die mittlere letale Dosis 11,25 mg gegenüber 50 mg beim E 605 besteht. Eine kumulierende Wirkung des Präparates erscheint kaum möglich. Im allgemeinen ist die Perkutan-Toxizität erheblich größer. Dem Hautschutz ist deshalb besondere Beachtung zu schenken (Todesfall bei Gärtnergehilfen, der mit entblößtem Oberkörper und bei drückender Hitze gearbeitet hat). Systox ist nicht weniger giftig als E 605. Bereits auf dem Wege der gesättigten Luft ist eine Vergiftung möglich. Die Vergiftungssymptome entsprechen denen des E 605: Schwindelgefühle, Schweißausbrüche, Sehstörungen, Lungenödem und Kreislaufkollaps (Therapie vgl. Bayer-Merkblatt). Das Tragen einer Spezialmaske und hinreichender Hautschutz werden empfohlen.

REICH, Jork: *Erfahrungen mit innertherapeutischen Mitteln im Obstbau.*

Bis jetzt haben die Mittel Wirksamkeit gezeigt gegen Rote Spinne, Grüne Apfellaus, Apfelsägewespe, Pflaumensägewespe, nicht dagegen gegen Spanner, Wiockler und Blattläuse. Bei der Roten Spinne liegt die besondere Bedeutung der Mittel in der langen Wirksamkeit, wodurch die Nymphen dauernd erfaßt werden. Für Vorblütspritzungen kommen die Mittel nicht in Betracht, da noch nicht genügend Blattmasse vorhanden ist. Zur Nachblütspritzung ist die Anwendung der Mittel besser als Hexa, da die Bienen nicht so gefährdet sind. Die Mittel dürfen zwei Monate vor der Ernte nicht mehr angewendet werden.

STU TE, Celle: *Über die Einwirkung systemischer Insektizide auf Bienen.*

Laboratoriumsversuche (bes. auch in Celle), ergaben, daß Bienen auf systemische Insektizide bei direkter Behandlung bei 25 °C langsamer reagieren als auf Phosphorsäureester. Die systemischen Insektizide lösen bei ihnen Fraß- und Atem-, jedoch keine Kontaktgiftwirkungen aus. In einem Freilandversuch (blühendes Rübenfeld) war festzustellen, daß die Bienen, die während des Fluges nicht von der Spritzlösung getroffen wurden, ungeschädigt blieben. Selbst bei einer Spritzung einer normalen Systox-Lösung in den Bienenflug kamen nur geringe Bieneausfälle vor. Es darf nach Vortr. angenommen werden, daß Systox, in vorschriftsmäßiger Form und unter Beachtung des Bienenfluges angewandt, für Bienen ungefährlich ist.

HEINZE, Berlin-Dahlem: *Der Einfluß gefäßleitbarer Bekämpfungsmittel auf die Übertragung pflanzlicher Viruskrankheiten durch Blattläuse.*

Nach der Behandlung mit innertherapeutischen Mitteln zeigte sich zunächst eine starke Anfangswirkung gegen virusübertragende Blattläuse; zwei Tage später waren neue Einstiche festzustellen. Die Wirkung ist vom Tage nach der Spritzung ab nicht mehr ausreichend, besonders nicht bei der Vergilbungskrankheit der Rüben und dem Blattrollvirus der Kartoffeln. Blattläuse, die auf behandelten Blättern gehalten wurden, behielten bis zu ihrem Tode ihre Infektionsfähigkeit.

EHRENHARDT, Heidelberg: *Über die Wirkung des Hexachlorcyclohexan als systemisches Insektizid.*

Der Wirkstoff kann, wie Versuche an Weizen und Tomaten zeigen haben, durch Blätter und Wurzeln aufgenommen werden und wird in den Leitungsbahnen transportiert. Die Wirkung nimmt mit zunehmender Entfernung vom Aufnahmestandort, besonders bei Monokotyledonen schnell ab, bei älteren Sproßteilen nicht so schnell. Besonders toxisch sind die Blattrippen nach der Behandlung, nicht jedoch das Blattgewebe. Im Guttationstropfen war Hexa nachweisbar.

KLINKOWSKI, Aschersleben: *Der Apfelmehltau und seine Bekämpfung durch Antibiotika.*

Die Krankheit zeigt immer stärker werdende epidemische Tendenz. Es wurden zunächst in Versuchen unverdünnte Kulturfärbefärbungen von *Streptomyces griseus* an *Erysiphe graminis* geprüft. Daraufhin wurden nur solche aktiven Stämme, die *E. gr.* abgetötet hatten, an Apfelmehltau geprüft und zwar wurde dreimal mit unverdünnten Kulturlösungen an Knospen, im Vorblüten- und Nachblüten-Stadium gespritzt. Netzmittel wurden nicht eingesetzt. Mit *Streptomyces griseus*, Stamm 189/30, auch mit *Penicillium 119/9a* wurden gute Erfolge erzielt. Bei einigen Stämmen zeigten sich Wachstumshemmungen. In USA wurden auch mit Actidion gute Erfolge gegen Mehltau erzielt, einige Stämme waren auch gegen Gurkemehltau wirksam. Es zeigten sich bei Anwendung der Mittel Wachstumsverbesserungen.

BOLLOW, München: *Über das Auftreten von *Hyphantria cunea* in Jugoslawien.*

Der Weiße Bärenspinner hat im letzten Jahr von seinem Hauptbefallsgebiet aus 50 km an Boden gewonnen. Die Schäden können wesentlich von den Raupen der zweiten Generation beeinflußt werden. Besonders an Zwetschen, Quitten und Birnen war der Befall groß.

BEHLEN, Naundorf: *Die Anwendung echter Wirkstoffnebel zur Obstschädlingsbekämpfung.*

Versuche ergaben, daß sowohl mit Insektiziden als auch mit Fungiziden auf Flächen von 0,2–0,4 ha gute Erfolge erzielt werden konnten und zwar wurden Apfelschädlingsbekämpfungsmittel mit 100 proz. Erfolg abgetötet und auch gegen den Apfelwickler eine 98 proz. Abtötung erreicht. Phytotoxische Eigenschaften wurden nicht festgestellt, ebenso keine Geschmacksbeeinflussung.

WILHELM, Freiburg: *Worauf beruht die fungizide Wirkung des Schwefels auf den echten Reben-Mehltau.*

Trotz langjähriger Anwendung des Schwefels ist ungeklärt, ob die Wirkung von Schwefeldioxyd oder vom Schwefelwasserstoff ausgeht. Fest steht, daß H_2S wirksamer auf die Konidien des Pilzes ist als SO_2 . Auf Grund eingehender Versuche kommt Vortr. jedoch zu dem Schluß, daß H_2S und SO_2 nicht die wirksamen Bestandteile sind. Es wird der Schluß gezogen, daß nur elementarer Schwefel der wirksame Bestandteil sein kann, nicht die Umwandlungsprodukte. Schwefel dringt auf Grund seiner Fettlöslichkeit in die Zelle ein und tritt an die Stelle eines zelleigenen Konzepors.

HÄUSSLER, Seelze: *Chemische Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefel auf Oidium (Mehltau).*

Nach Vortr. hat der Pilz eine Affinität zum Schwefel, nicht jedoch die Pflanze. Der Pilz erzeugt Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kann nicht den Eindringling sein, ebenso nicht Schwefeldioxyd, da beide ohne Vorhandensein von Mehltau nicht entstehen. Die Reduktion von Schwefel zu Schwefelwasserstoff dürfte durch Enzyme beeinflußt werden. Die fungizide Wirkung kommt erst bei 20 °C zustande, wobei das Vorhandensein von Licht nicht erforderlich ist. Ebenso wie Wilhelm kommt Vortr. zu dem Schluß, daß der elementare Schwefel das wirksame Agens ist.

BODE, Celle: *Aktuelle Probleme der pflanzlichen Virusforschung.*

Die Virus-Probleme konzentrieren sich in Europa besonders auf Kartoffeln und Rüben, in den USA auf Tabak und in Süd-Amerika auf Zuckerrohr. Dem Tabak wird als Zwischenträger von Kartoffel-Virosen Bedeutung zugemessen. Hinsichtlich der Buntkrankheit an Kartoffeln berichtet Vortr., daß die erste kranke Pflanze seinerzeit in Niedersachsen in der Nachbarschaft eines Tabakfeldes gefunden wurde, so daß evtl. Einschleppung dieser Virose durch USA-Tabaksaatgut in Frage kommt. Bei der Buntkrankheit ist eine äußere Gesundung möglich. Blattläuse kommen als Überträger kaum in Frage, bei uns eher schon bei Gängen Insekten, während in USA die Feldheuschrecke als Überträger festgestellt wurde. Die Verbreitung der Viruskrankheiten

beruht auch darauf, daß als Wirte zweijährige Pflanzen, besonders Unkräuter, in Frage kommen. Die starke Ausbreitung der Kartoffelviren dürfte auch mit darin begründet sein, daß zu viele Kulturschäler gemacht werden. Auch kann die Überwinterung im Laub eine Rolle spielen. Hinsichtlich der Morphologie der Virusteilchen wurde mit Hilfe des Elektronenmikroskops klar gestellt, daß drei Formen in Frage kommen und zwar 1.) starre, 2.) flexible und 3.) sphärische Teilchen. Hinsichtlich der Lage der Virusteilchen in der Zelle konnte bislang kein Grund gefunden werden, weshalb bestimmte Viren nicht durch Blattläuse übertragen werden. Zur Frage der Bekämpfung wird mitgeteilt, daß Virusreger in Pflanzensaften durch Antibiotika inaktiviert werden können. Mittels innerer Therapie wurde beim Tabak-Mosaik-Virus ein erster Erfolg erreicht. Auch durch Wärmeerhöhung konnten Erfolge gegen Viruskrankheiten erzielt werden. Die Heilung blattrollkranker Kartoffelknollen scheint aussichtsreich durch Bestrahlung mit UV-Licht.

F. DUSPIVA, Heidelberg: Weitere Untersuchungen über stoffwechselphysiologische Beziehungen zwischen Rhynchoen und ihren Wirtspflanzen*).

Die Speicheldrüsen der Blattläuse enthalten eine Trehalase und Maltase, der Darm außerdem eine Glucosaccharase sowie schwächere Enzyme zur Spaltung von Turanose, Cellobiose, Melibiose und Lactose. Die Darmenzyme bewirken im Verlauf der Saccharosespaltung „in vitro“ eine Synthese zahlreicher Oligosaccharide nach dem Prinzip der Gruppenübertragung, die 3 Reihen angehören. Die 1. Reihe entspricht papierchromatographisch dem R_f -Wert nach den Spaltprodukten von Stärke nach partieller Säurehydrolyse (Amylose-Reihe), die 2. Reihe einem entsprechenden Hydrolysat von Dextran (Dextran-Reihe). Alle diese Oligosaccharide reduzieren und enthalten Glucose als einzigen Baustein. Die Glieder der 3. Reihe reduzieren nicht, bei milder Säurehydrolyse spalten sie Fructose ab und gehen in die nächstniederen Glieder der Amylose-Reihe über; sie enthalten also terminal Saccharose. Die höchsten beobachteten Glieder entsprechen Hexasacchariden. Im Honigtau der Blattläuse ließen sich ebenfalls zahlreiche Glieder dieser drei Reihen nachweisen, wenn die Läuse an Pflanzenteilen saugen, die reich an Saccharose sind. Im Honigtau der Blattlaus und von *Aphis pomi* wurden freie Aminosäuren gefunden. Durch Blattlausbefall vergaltete Gewebe des Apfelbaumes enthalten mehr freie Aminosäuren als normales Gewebe. Die Speicheldrüsen der gallenbildenden Blattläuse *Tetraneura ulmi* und der Blattlaus verwandeln „in vitro“ enzymatisch Tryptophan in Produkte, die das Wurzelwachstum von Portulak-Keimlingen hemmen. Papierchromatographisch konnten drei wachstums-hemmende Flecke dargestellt werden, mit den R_f -Werten 0,85, 0,71 und 0,30 (Solvans: Butanol, Pyridin, Wasser), davon entspricht der Fleck 0,71 der Indolessigsäure. Bei der Blattlaus ließ sich nur der Fleck 0,30 einwandfrei sichern. Die Speicheldrüsen mehrerer nicht gallenerzeugender Blattlausarten bilden in vitro keinerlei Hemmstoffe.

L. [VB 528]

Chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

am 10. Dezember 1958

R. HAASE, Aachen: Wärmeleitfähigkeit in dissoziierenden Gasen.

Magnanini und Mitarbeiter^{1, 2)} beobachteten 1897 bzw. 1900, daß die Wärmeleitfähigkeit von N_2O_4 in einem bestimmten Temperaturbereich abnorm hohe Werte erreicht. *Nernst*³⁾ deutete dies 1904 durch die Annahme, an jedem Orte des gasförmigen Systems stelle sich das zu der betreffenden Temperatur gehörige chemische Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ ein, wodurch dem normalen Wärmeleitungsmechanismus ein Mechanismus infolge von Diffusion der Reaktionsenthalpie überlagert werde. Die von *Nernst* angegebene Formel für die Wärmeleitfähigkeit λ_A lautet:

$$\lambda_A = \lambda + \frac{\alpha(1-\alpha) p \bar{H}_R D'}{(1+\alpha) R^2 T^2}$$

(λ = Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion, ermittelbar aus der kinetischen Gastheorie, α = Dissoziationsgrad, p = Druck, \bar{H}_R = molare Reaktionsenthalpie, D' = Diffusionskoeffizient der

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 163 [1953].

²⁾ G. Magnanini u. G. Malagnini, Rendic. Acad. dei Lincei, 4, 7. 1897, S. 22.

³⁾ G. Magnanini u. V. Zunino, Gazz. chim. ital. 30, 405 [1900].

³⁾ W. Nernst: Festschrift Ludwig Boltzmann, Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1904, S. 904.

undissozierten Molekülen gegen die dissozierten, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur). Sie beschreibt neuere Experimente an Gasen, die nach dem Schema $A_2 \rightleftharpoons 2 A$ dissoziieren (*E. U. Franck*⁴⁾), nur dann quantitativ, wenn man beachtet, daß der in *Nernst* Formel ursprünglich auftretende Diffusionskoeffizient D' von dem gewöhnlich benutzten und tabellierten Diffusionskoeffizienten D verschieden ist. Es gilt für eine Reaktion vom Typ $A_v \rightarrow vA$ allgemein⁵⁾:

$$D = D' (v x_1 + x_2),$$

worin v die Zahl der Moleküle ist, in die eine undissozierte Molekül (Sorte 1) zerfällt, und x_1 den Molenbruch des Stoffes 1 bedeutet ($x_1 + x_2 = 1$). *Nernst* setzte mit allem Vorbehalt $D' = D$. Spätere Autoren beachteten die Vorbehalte nicht, wodurch sich in die Literatur eine unkorrekte Gleichung als „*Nernst* Formel“ eingeschlichen hat.

Der Gültigkeitsbereich der (korrekten) *Nernst* Formel läßt sich durch Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse präzisieren: die allgemeine Gleichung für beliebige reagierende fluide Zweistoffgemische (*Meixner*⁶, *Prigogine* und *Buess*⁷, *Haase*⁸) lautet (bei Voraussetzung des lokalen chemischen Gleichgewichts):

$$\lambda_A = \lambda + \frac{x_1 x_2 c \bar{H}_R D}{(v x_1 + x_2)^2 RT^2 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T, P} \right]} + \frac{2 c \bar{H}_R D T}{(v x_1 + x_2) T}$$

(c = totale molare Volumenkonzentration, f_1 = Aktivitätskoeffizient der Teilchenart 1, d. h. hier der undissozierten Molekülart, D_T = Thermodiffusionskoeffizient). Aus dieser Gleichung leitet man ab⁹), daß die Formel von *Nernst* unter folgenden Bedingungen richtig ist:

Es wird

- 1.) lokales chemisches Gleichgewicht vorausgesetzt,
- 2.) der Einfluß der Thermodiffusion vernachlässigt,
- 3.) Gültigkeit der Gesetze für ideale Gase angenommen,
- 4.) eine Dissoziationsreaktion vom Typ

$$A_2 \rightleftharpoons 2 A,$$

d. h. der Fall $v = 2$ betrachtet.

Die auf 1.) und 2.) beruhenden Abweichungen liegen bei den bisher untersuchten Fällen innerhalb der Meßfehler und der Unsicherheiten in der Ermittlung anderer Größen, die in der Gleichung auftreten.

v. Li. [VB 535]

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie

am 5. Februar 1954 in Graz

H. FLASCHKA, Graz: Zur Theorie komplexometrischer Titrationen.

Untersuchungen von *Calvin*, *Bjerrum* und vor allen *Schwarzenbach* haben unsere Kenntnisse über das Wesen der Energetik und Kinetik der Bildung von Chelatkomplexen wesentlich erweitert. Ersetzt man bei der Komplexbildung mehrere monovalente Liganden durch wenige oder gar nur einen polyfunktionellen, so wird durch Verkleinerung der Reaktionsentropie ein Gewinn an freier Energie erzielt und damit erhält die Reaktion auch eine höhere Komplexbildungskonstante. Dieser „Chelateffekt“ (*Schwarzenbach*) ist bei der Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe besonders groß. Komplexbildner geeigneter Konstitution, wie sie z. B. bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure gegeben ist, neigen dann zur Bildung sehr stabiler, löslicher Komplexe auch mit jenen Metall-Ionen, die sonst nur geringe Neigung zur Betätigung ihrer Koordinationsstellen aufweisen, wie z. B. die Erdalkalien. Die auf dieser Basis geschaffenen komplexometrischen Titrationen führten zur Entwicklung eines neuen Zweiges der Maßanalyse, für den *Pribil* den Namen „Chelatometrie“ vorgeschlagen hat. Die Komplexe haben eine nur äußerst geringe Spezifität. Wie Vortr. aber zeigte, läßt sich durch Einstellung eines geeigneten pH -Wertes, durch Wahl geeigneter spezifischer Indikatoren, sowie durch Gebrauch zusätzlicher Komplexbildner als Maskierungsmittel eine bedeutende Steigerung der Selektivität erzielen.

F. [VB 539]

⁴⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. 201, 16 [1952]. E. U. Franck u. W. Spalthoff, Z. Elektrochem., im Druck.

⁵⁾ J. Meixner, Z. Naturforsch. 7a, 553 [1952].

⁶⁾ I. Prigogine u. R. Buess, Bull. Acad. roy. Belgique (Cl. Sc.) 38, 711 [1952].

⁷⁾ R. Haase, Z. Naturforsch. 8a, 729 [1953].