

# Sektion für Chemie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **121 (1941)**

PDF erstellt am: **06.08.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

#### 4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

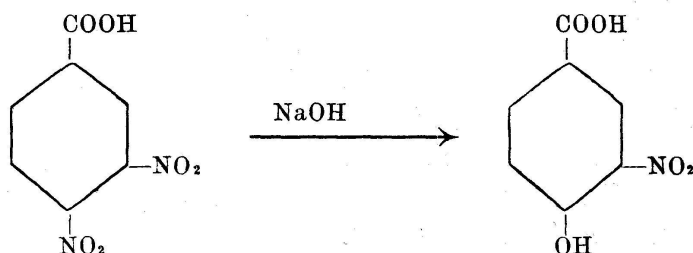
Samstag, Sonntag und Montag, 6.—8. September 1941

Präsident: Prof. Dr. P. RUGGLI (Basel)

Sekretärin: ELSY GOETZ (Basel)

1. H. GOLDSTEIN et R. VÆGELI (Lausanne). — *Mobilité d'un groupe nitro chez l'acide 3,4-dinitro-benzoïque.*

Chez l'acide 3,4-dinitro-benzoïque, le groupe nitro situé en position 4 est mobile. En effet, par chauffage avec la soude caustique diluée, on obtient l'acide 4-oxy-3-nitro-benzoïque :



De même, en traitant l'acide dinitré par le méthylate de sodium, l'ammoniaque, l'aniline, l'hydrazine et la phénylhydrazine, on obtient respectivement les acides 4-méthoxy-, 4-amino-, 4-anilino-, 4-hydrazino- et 4-phénylhydrazino-3-nitro-benzoïques.

La mobilité du groupe nitro situé en 4 résulte de l'action du deuxième groupe nitro en position ortho et du groupe carboxyle en position para.

2. W. FEITKNECHT und H. WEIDMANN (Bern). — *Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen.*

Es wurde der *Mechanismus der Fällung* von Zinkchlorid- und Zinkbromidlösungen durch röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Laugenzusätzen entstehenden Niederschläge verfolgt. In gleicher Weise wurde auch die *Alterung* der frischen Fällungen unter der Mutterlauge untersucht. Die beobachteten Erscheinungen werden in Zusammenhang gebracht mit der Stabilität und Konstitution der möglichen Verbindungen.

Bei den untersuchten Fällungen herrschte eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung möglichst einfacher Strukturen. So fällt z. B. aus

Lösungen, in denen das basische Zinkchlorid II ( $ZnCl_2 \cdot 4Zn [OH]_2$ ) mit kompliziertem Bau beständig ist, zuerst ein Niederschlag aus, bei dem nur *Gittergerüste* mit starker Fehlordnung auf den Zwischenplätzen vorliegen. Bei fortschreitender Fällung werden die Chlorionen des *basischen Salzes* topochemisch durch Hydroxylionen ersetzt und es entsteht über  $\alpha$ - das *amorphe Zinkhydroxyd*; dieser Vorgang ist mit einem weitgehenden Zusammenbruch des Gittergerüsts verknüpft.

Die *Alterung* verläuft häufig topochemisch und nicht über die Lösung. Es entstehen in diesem Falle Verbindungen, die dem Ausgangsmaterial strukturell ähnlich sind. In diesem Sinne wird z. B. der Übergang des amorphen Zinkhydroxyds in Zinkoxyd als eine Kondensation zweidimensionaler Makromoleküle gedeutet, und erklärt, weshalb bei der Alterung des amorphen Zinkhydroxyds stets Zinkoxyd und nie eine der stabileren Formen von Zinkhydroxyd entsteht.

Infolge verminderter Beweglichkeit der Bausteine besitzen bei topochemischem Ablauf der Alterung auch die Endprodukte noch eine beträchtliche Fehlordnung wie z. B. beim basischen Zinkchlorid II und Zinkoxyd. Sie sind aus diesem Grunde noch aktiv, leichter löslich und besitzen eine Zusammensetzung, die nicht genau der Formel entspricht.

Die Bildung gröber kristalliner Produkte mit vollkommenerem Bau lässt im allgemeinen darauf schliessen, dass die Alterung im wesentlichen über die Lösung erfolgt. Sie wird beobachtet, wenn zwischen Ausgangsmaterial und Endprodukt keine oder nur geringe konstitutionelle Zusammenhänge bestehen, wie bei der Bildung von basischem Zinkchlorid II aus Zinkoxyd in Zinkchloridlösung, oder von basischem Zinkchlorid III aus  $\alpha$ -Zinkhydroxyd.

### 3. PAUL WENGER (Genève). — *L'acide anthranilique, réactif microchimique gravimétrique.*

En 1933, les auteurs H. Funk et M. Ditt établirent que l'acide anthranilique constituait un excellent réactif pour la détermination quantitative du zinc, du cadmium, du cobalt, du cuivre et du nickel. Notre but a été d'établir au moyen de ce réactif des microméthodes gravimétriques, voire même une méthode microvolumétrique. Les cations cités plus haut donnent des anthranilates de la forme  $(C_7H_6O_2N)_2 M^{II}$ , corps cristallins, que l'on peut filtrer facilement.

On sait que l'on ne peut pas directement transposer la technique de la macroanalyse aux méthodes microanalytiques. Avec divers collaborateurs, nous avons donc établi les conditions exactes de microdosage des cinq éléments : zinc, cadmium, cobalt, cuivre et nickel. Le principe de la méthode consiste à précipiter dans une solution ayant un *pH* voisin de la neutralité, l'anthranilate de l'élément considéré. Une fois le précipité obtenu, on le filtre, on le sèche et on le pèse à une température assez peu supérieure à 100°.

Divers facteurs influencent l'analyse. Ce sont : La quantité de réactif, la quantité du cation (1 à 7 mg); le volume de la solution

(1 à 2 cc); le *pH* (5,5 à 7), le liquide de lavage la température et la durée des opérations. Suivant les éléments, nous avons trouvé des modes opératoires différents, bien que les bases restent constantes, et nous nous sommes efforcés, d'autre part, d'établir l'analyse pour les trois techniques (Pregl, Emich et Schwarz-Bergkampf). On trouvera les détails complets dans les articles cités à la fin de ce résumé.

Cependant, nous tenons à donner ici quelques remarques importantes.

- 1° *Zinc* : excès de réactif 17 à 20 %, température de dessiccation 110 à 115°; mode opératoire identique pour les trois techniques.
- 2° *Cobalt* : excès de réactif de 90 à 600 %; température de dessiccation 125°; on a pu établir une méthode générale pour la détermination du cobalt en solution faiblement acide et valable pour les trois techniques.
- 3° *Cadmium* : excès de réactif 60 à 400 % suivant que l'on travaille sur une prise de 3 ou de 1 mgr. Température de dessiccation 125 à 140°. Les trois techniques sont applicables et l'on choisira celle de Pregl, lorsque la quantité du cation sera comprise entre 4 et 7 mgr. et qu'on se trouvera en présence d'un plus grand volume de solution.
- 4° *Cuivre* : excès de réactif 10 à 30 %. Température de dessiccation 110°. C'est le cation qui présente les conditions les plus strictes par le fait que la constitution de l'antranilate n'est pas toujours homogène, ce qui nous a amené à l'établissement de deux modes opératoires, l'un pour la technique de Pregl et l'autre pour les deux autres techniques.
- 5° *Nickel* : excès de réactif 50 %; même température de dessiccation que pour le cuivre. On peut appliquer les trois techniques, mais la méthode la plus facile est celle de Schwarz-Bergkampf car elle permet une ébullition de 5 minutes en évitant l'évaporation (ce qui est indispensable pour une bonne précipitation). Dans les deux autres techniques, pour maintenir cette ébullition, on est dans l'obligation de renouveler l'eau bouillante ce qui rend le mode opératoire plus délicat.

Nous avons également étudié l'influence des sels étrangers qui peuvent se trouver en présence lors d'un dosage normal, tels que les chlorures, nitrates, acétates ou sulfates alcalins.

#### *Conclusion*

Les cinq éléments permettent l'établissement de très bons dosages microanalytiques au moyen de l'acide anthranilique; il faut pour chacun d'eux, établir strictement :

- 1° la quantité de réactif;
- 2° les conditions de milieu;
- 3° les conditions de la précipitation.

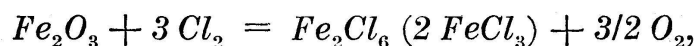
En outre, les propriétés de l'ion considéré ont une influence très marquée sur la précipitation quantitative et il faut en tenir compte lors de l'établissement du mode opératoire; ceci explique d'autre part, l'action très variable des ions étrangers qui peuvent coexister dans la solution.

#### Bibliographie :

1. H. Funk et M. Ditt, Z. anal. Ch. 91, 332 (1933); Z. 93, 241 (1933).
2. C. Cimerman et P. Wenger, Sur le microdosage du zinc au moyen de l'acide anthranilique, Mikrochemie 18, 53 (1935).
3. P. Wenger, C. Cimerman et A. Corbaz, Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. Mikrochimica Acta II, 314 (1937).
4. P. Wenger, C. Cimerman et A. Corbaz, Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique (II). Mikrochemie XXVII, 85 (1939).
5. P. Wenger et E. Masset, Sur le microdosage du cadmium au moyen de l'acide anthranilique. Helv. Chim. Acta XXIII, 34 (1939).
6. P. Wenger et Z. Besso, Sur le microdosage du cuivre au moyen de l'acide anthranilique, Mikrochemie XXIX, 1941 (va paraître).

4. EMILE BRINER, MAX ODIER et HENRI PAILLARD (Genève). — *Sur l'extraction, par le chlore, du fer du minerai du Fricktal.*

Le problème s'est posé d'extraire le fer des minerais suisses sans faire appel au charbon. A cet effet, on a proposé de remplacer le charbon, comme réducteur, par l'hydrogène électrolytique. Mais il existe un autre procédé, basé sur la réaction de déplacement de l'oxygène par le chlore :



qui est connue depuis longtemps. C'est la méthode que nous avons étudiée en l'appliquant plus spécialement au minerai du Fricktal, dont les gisements représentent une disponibilité de 15 millions environ de tonnes de fer, correspondant à la consommation suisse en produits sidérurgiques pendant une trentaine d'années.

Comme il résulte de la réversibilité et de l'endothermicité de cette réaction, les conditions qui la favorisent sont l'élévation de la température et un excès de chlore. En opérant vers 800 à 900° (le chauffage pouvant être réalisé par l'électricité), le fer est complètement extrait, sous forme de chlorure, du minerai préalablement desséché. Il est à noter que le problème technologique du traitement à chaud d'un minerai par le chlore a été déjà résolu dans d'autres cas, pour des températures supérieures à 1000°.

Pour retirer le fer du chlorure, on doit avoir recours à l'électrolyse (cette partie du travail a été faite en collaboration avec Monsieur Jean-P. Jacob). Mais il faut, au préalable, transformer le trichlorure en dichlorure, ce qui peut se faire, soit par voie électrolytique, soit par voie chimique, en ajoutant à la solution de trichlorure des déchets de fer.

Quant à l'électrolyse du chlorure ferreux, elle constitue un problème qui a été déjà aussi résolu industriellement. Elle livre un fer particulièrement apprécié en raison de sa très grande pureté. Ainsi, moyennant une consommation d'énergie électrique que, d'après nos essais nous estimons à 5000 à 6000 kwh par tonne de fer, et en utilisant des procédés qui ont été éprouvés industriellement dans d'autres cas, il serait possible de retirer un fer d'excellente qualité de nos minerais suisses, sans avoir recours au charbon.

Du point de vue économique, il pourrait être profitable d'associer le traitement des minerais du Fricktal à l'électrolyse industrielle du chlorure de sodium, en bénéficiant de la grande proximité de la région du Fricktal et des importants gisements de sel situés le long du Rhin.

Dans ces conditions, le chlore dégagé à l'anode, après avoir accompli son rôle d'agent d'extraction du fer, serait récupéré, comme c'est le cas actuellement, soit à l'état liquéfié, soit sous forme de produits chlorés (chlorure de chaux, etc.). D'autre part, l'hydrogène dégagé à la cathode pourrait être affecté aussi à l'extraction du fer selon le procédé mentionné plus haut.

Dans un tel groupement industriel, axé à la fois sur l'extraction du fer des minerais et sur la production de la soude caustique et du chlore ou des produits chlorés, l'énergie électrique serait utilisée d'une manière particulièrement complète pour la valorisation de certaines de nos matières premières.

5. K. WIELAND (Zürich). — *Spektroskopische Bestimmung der Anreicherung eines Chlorisotops mit minimalen Mengen von Sublimat ( $HgCl_2$ )*.

Clusius und Dickel<sup>1</sup> haben die beiden Chlorisotopen vom Atomgewicht 35 und 37 mittels Thermodiffusion in grösseren Mengen vollständig trennen können. Um das Mengenverhältnis  $Cl^{35} : Cl^{37}$  auf mindestens 1 % genau zu ermitteln, benötigen diese Autoren, bei Verwendung einer *gravimetrischen Methode* (Schwebewaage), ungefähr 12 mgr  $HCl$ . Wenn das Mengenverhältnis nur auf etwa 5 % genau bekannt sein muss, so kommt man, bei Benützung *spektroskopischer Methoden*, mit sehr viel weniger Chlorsubstanz aus.

Im Spektrum einer geeigneten zweiatomigen Chlorverbindung sind die den beiden Chlorisotopen entsprechenden Banden mehr oder weniger gegeneinander verschoben. Das Intensitätsverhältnis zweier entsprechender (und zweckmässig ausgewählter) Banden kann photometrisch auf etwa 5 % genau ermittelt werden und gibt dann direkt das gesuchte Mengenverhältnis der beiden Isotopen. Von den zahlreichen Bandenspektren zweiatomiger Chlorverbindungen dürften diejenigen des  $HgCl$ -Radikals besonders geeignet sein, da die Ausgangssubstanz,  $HgCl_2$ , aus anderen Chlorverbindungen leicht gewonnen werden kann

<sup>1</sup> K. Clusius und G. Dickel, Zs. f. physikal. Chem. B. 44 (1939), 397.

und sich bei verhältnismässig niederen Temperaturen (120° bis 150° C) sowohl in der elektrischen Entladung als auch bei Fluoreszenzerregung<sup>1</sup> ohne Schwierigkeit zur Emission des Bandenspektrums von  $HgCl$  bringen lässt.

Bei Benützung eines möglichst kleinen, nur 0,5 ccm fassenden Geisslerrohrchens aus Quarz (mit Aussenelektroden) ergab sich die minimale Menge von Sublimat, die zur elektrischen Erregung des  $HgCl$ -Spektrums erforderlich war, zu 5 bis 10  $\gamma$ , das ist rund 5000mal weniger Chlorsubstanz als Clusius und Dickel mit ihrer gravimetrischen Methode gebraucht haben.

Durch sorgfältige Photometrierung der Bande ( $\nu'$ ,  $\nu'' = 2,0$ ) des ultravioletten Bandensystems  $D^2$  von  $HgCl$  konnte eine von Professor W. Kuhn<sup>3</sup> auf photochemischem Wege erzielte kleine Anreicherung an  $Cl^{35}$ , dessen prozentualer Anteil 77 % (gegen 76 % in gewöhnlichem Chlor) betrug, gerade noch nachgewiesen werden.

6. W. D. TREADWELL und R. NIERIKER (Zürich). — *Die Titration des Wolframs und deren Anwendung in der Analyse legierter Stähle.*  
Kein Manuskript erhalten.

7. MARCEL DUBOUX et CLAUDE VUILLEUMIER (Lausanne). — *L'activité de l'ion  $Cl'$  dans les milieux chlorhydriques concentrés.*

Dans la théorie de l'activité individuelle des ions, l'ion  $Cl'$  joue un rôle important mis en évidence par les postulats suivants énoncés par Mac Innes et qui sont à la base même de cette théorie: 1° dans les solutions de chlorures de même valence, l'activité de l'ion  $Cl'$  est indépendante du cation associé; 2° dans une solution de chlorure de potassium, l'activité de l'ion  $Cl'$  est égale à celle de l'ion  $K'$ .

Ces hypothèses ont été soumises au contrôle expérimental par Harned dans des solutions contenant  $HCl$  0·1-n mélangé à des quantités croissantes de  $KCl$ ,  $NaCl$  et  $LiCl$ , et par Harned et Brumbaugh dans des mélanges de  $HCl$  0·1-n et de chlorures alcalino-terreux.

Nous nous sommes proposé d'étendre la vérification du premier postulat à des mélanges beaucoup plus concentrés en acide, soit aux systèmes  $HCl + CaCl_2$ ,  $HCl + SrCl_2$  et  $HCl + BaCl_2$ . Ces mélanges ont été obtenus en faisant varier les proportions respectives d'acide et de sel, tout en maintenant la molalité de l'ion  $Cl'$  constante et égale à 0·825 ou 4·15.

Les recherches ont montré que l'hypothèse de Mac Innes se vérifiait exactement dans ces milieux chlorhydriques concentrés: l'activité de l'ion  $Cl'$  reste la même quand il est associé aux cations  $Ca$ ,  $Sr$  ou  $Ba$ . En outre, le calcul de l'activité de l'ion  $Cl'$  dans ces mélanges est aisé

<sup>1</sup> K. Wieland, *Helv. Phys. Acta* 14 (1941), 420.

<sup>2</sup> S. D. Cornell, *Physic. Rev.* 54 (1938), 341.

<sup>3</sup> W. Kuhn, H. Martin u. K. H. Eldau, *Zs. f. physikal. Chem. B.* 50 (1941), 213.

dès qu'on connaît l'activité de cet ion en milieu chlorhydrique exempt de chlorure.

L'application la plus intéressante de cette étude concerne la détermination de l'activité de l'ion  $H^+$  dans ces mêmes milieux, en faisant usage de la pile à un liquide du type



dont la f. é. m. est donnée par la relation

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_H a_{Cl}$$

Au moyen de cette formule, on calcule l'activité  $a_H$  de l'ion  $H^+$  si on connaît d'avance l'activité de l'ion  $Cl^-$ . Cette méthode de détermination de l'activité de l'ion  $H^+$  en milieux chlorhydriques concentrés est la seule qui soit utilisable, car le procédé courant basé sur l'emploi d'une pile à deux liquides ne saurait être appliqué dans le cas particulier, à cause du potentiel de diffusion ( $HCl\ conc. | KCl\ sat.$ ) qui fausse complètement les mesures.

8. ARTHUR STOLL, ERWIN WIEDEMANN und ARTHUR RÜEGGER (Basel). — *Zur Kenntnis des Chloroplastins.*

Das Chloroplastin, das grüne Chromoproteid der Pflanzen, über dessen wichtigste Eigenschaften A. Stoll und E. Wiedemann bereits im Jahre 1938 auf dem X. internationalen Chemie-Kongress in Rom Bericht erstattet haben (vergl. Atti del X° Congresso internazionale di Chimica, Roma, V, 206 [1939]), ist von den Autoren weiter untersucht worden. Es gelang, das Chloroplastin aus *Aspidistra elatior* und einigen weiteren Pflanzen durch wiederholte, fraktionierte Umfällung mit Ammoniumsulfat, Dialyse gegen schwache Pufferlösungen bzw. destilliertes Wasser, Klärung durch Hochtouren-Zentrifugierung oder Netzmittel und Elektrophorese in elektrophoretisch reinem Zustand darzustellen.

An Hand von Ultrazentrifugierungen wurde das Molekulargewicht des Chloroplastins zu ungefähr 5 Millionen ermittelt, nachdem es gelungen war, die ursprünglich polydispersen Lösungen mit Natriumcholat in den annähernd monodispersen Zustand überzuführen. Die Spaltungsanalyse des elektrophoretisch reinen Chromoproteids ergab, dass *Aspidistra*-Chloroplastin aus etwa 69 % Eiweiss («*Plastin*»), 21 % Lipoiden und 8 % Farbstoffen, den Blattfarbstoffen Chlorophyll *a*, Chlorophyll *b*, Xanthophyll und Carotin in ihrem natürlichen Verhältnis besteht. Die Lipoid-Fraktion enthält ihrerseits rund 7 % relativ leicht abspaltbare wasserlösliche Stoffe. Sowohl in der Eiweiss- als auch in der Lipoid-Fraktion haben sich Kohlehydrate nachweisen lassen, die vielleicht Rückschlüsse auf Teilvorgänge der Photosynthese ermöglichen werden.

Die Elementaranalyse des Chloroplastins ergab 60 % C, 8,4 % H, 8,4 % N und 0,65 % Asche, welche letztere sich aus dem Mg des Chlorophylls, dem S des Cysteins und kleinen Mengen P zusammensetzt,



während ein weiterer Bestandteil von schwankenden Mengen  $SiO_2$ , durchschnittlich 0,15 %, als Verunreinigung angesehen wird. Bemerkenswerterweise fehlt dem Chloroplastin das für die Bildung der Chloroplasten wichtige Eisen.

Die Eiweisskomponente des Chloroplastins, das Plastin, ist ebenfalls in elektrophoretisch reinem Zustande isoliert worden und zeigte die Zusammensetzung: 55 % C, 7,5 % H, 11 % N und 1 % Asche, die aus S und P besteht. Diese Elemente bilden also Bestandteile des Plastins. Auch Plastin enthält  $SiO_2$  als Verunreinigung.

Chloroplastin ist bisher aus etwa 30 Arten aus 14 Pflanzenfamilien isoliert worden. Die Chloroplastine aus verschiedenen Arten zeigen untereinander nur kleine, aber deutliche Unterschiede, wie an einigen Beispielen durch Elektrophorese-Mischversuche gezeigt werden konnte. Der Grad der Verschiedenheit der einzelnen Chloroplastine entspricht der bekannten Verschiedenheit der Hämoglobine verschiedener Arten bei Vertebraten.

Unter den Spaltprodukten des Plastins wurden bisher 2,2 % Tryptophan, 1,2 % Cystin, 5,5 % Arginin, 9,4 % Lysin, 3,5 % Tyrosin und 4,1 % Phenylalanin, aber kein Histidin gefunden. Glutaminsäure ist qualitativ nachgewiesen. Der Gehalt an den verschiedenen Aminosäuren kommt demjenigen des Hämoglobins nahe, unterscheidet sich aber von diesem durch das Fehlen des Histidins, von dem Hämoglobin 7,6 % enthält.

#### 9. ARTHUR STOLL und JANY RENZ (Basel). — *Über Scillirosid, das Rattengift der roten Meerzwiebel.*

Aus der roten Varietät der Meerzwiebel, *Scilla maritima* L., die besonders im westlichen Mittelmeergebiet vorkommt, konnte das für Nager spezifisch toxische Prinzip, das « Scillirosid » in krystallisierter und reiner Form isoliert werden. Es ist den Herzglykosiden der Meerzwiebel, vor allem ihrem hauptsächlichen Vertreter, dem Scillaren A in seinen chemischen Eigenschaften sehr ähnlich und wird wie diese aus der Droge extrahiert und vorgereinigt. Die Abtrennung des Scillirosid von begleitenden Herzglykosiden geschieht durch Ausziehen aus wässriger Lösung mit Chloroform, dem Butylalkohol in wechselnden Proportionen zugesetzt werden, wobei das Rattengift z. B. in Chloroform, das 5 % Butylalkohol enthält, übergeht, während die herzwirksamen Meerzwiebelglykoside in der wässrigen Lösung bleiben. Das Scillirosid kann aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert werden und schmilzt, im Hochvakuum getrocknet, unter Gelbfärbung bei 168 bis 170°. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{32}H_{46}O_{12}$  und weist in 1-prozentiger methylalkoholischer Lösung die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -59^\circ$  auf. Als charakteristisches Derivat wurde eine Tetracetylverbindung des Scillirosids erhalten mit der Zusammensetzung  $C_{40}H_{54}O_{16}$ , einem scharfen Schmelzpunkt bei 199° und  $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$  (in 1-prozentiger methylalkoholischer Lösung).

Das Scillirosid erwies sich als ein Glykosid mit 1 Mol. Glucose; sein Aglykon ist durch einen Lactonring und eine Acetylgruppe gekennzeichnet. Im Ultraviolett-Spektrum gleicht Scillirosid vollkommen dem bereits bekannten Scillaren *A*. Die aus dieser Beobachtung abgeleitete übereinstimmende Struktur, insbesondere der Bau des doppelt ungesättigten Lactonrings, konnte durch die Einwirkung von Alkalien, die wie beim Scillaren *A* und seinen Derivaten verläuft, bestätigt werden. Bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge entsteht unter Öffnung des Lactonrings und Veresterung der frei werdenden Carboxylgruppe Desacetyl-scillirosidsäure-methylester. Die Acetylgruppe muss mit einem Enolhydroxyl verestert sein, also an einer Doppelbindung liegen, da sie bei der katalytischen Hydrierung als Essigsäure abgespalten wird. Das mit Essigsäure veresterte Enolhydroxyl des Scillirosids nehmen wir in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl des Lactons an. Diese Auffassung wurde durch die Darstellung eines Chinoxalinderivates von Desacetyl-scillirosidsäure-methylester mit *o*-Phenylendiamin und durch Abspaltung von 1 Mol.  $CO_2$  mit  $H_2O_2$  aus der freien Carbonsäure erhärtet.

Scillirosid besitzt ungefähr die gleiche Herzwirksamkeit wie Scillaren *A*. Seine spezifische Toxizität für Nager ist jedoch wesentlich grösser. Sie beträgt bei oraler Verabreichung für männliche Ratten 1,2 mg pro kg, für weibliche Ratten 0,6 mg pro kg.

Es haben noch gesprochen: R. Signer, Bern; R. Wizinger, Zürich; R. Flatt und F. Sommer, Bern; K. Huber, Bern; A. Perret, Neuchâtel; L. Dade, Berlin; P. Hindermann, Basel; E. Geiger, Emmenbrücke; E. Waldschmidt, Prag; Ch. Gränacher, Basel; Ch. Hänny, Lausanne; G. Jayme, Darmstadt.