

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von Giften auf marine Organismen.

Von Curt HOFFMANN, Kiel.

Über die Wirkung von Giften auf marine Organismen ist nur vereinzelt in der Literatur berichtet worden. Die Angaben betreffen in erster Linie einige wenige Schwermetallverbindungen oder sonst als Desinfektionsmittel übliche organische Gifte. Anlaß für die Untersuchungen waren meist spezielle praktische Fragen, die auch Auswahl der Gifte, der Versuchsobjekte sowie der Methodik bestimmten. Schon dadurch ist ein Vergleich der einzelnen Befunde fast unmöglich. Dazu kommt noch, daß die Untersuchungen nicht genügend die besonderen Verhältnisse berücksichtigen, die das Seewasser als Lösungsmittel bietet.

Auch für die vorliegenden Untersuchungen waren rein praktische Fragen Veranlassung. Da aber die Möglichkeit gegeben war, sie auf breiter Basis und an vergleichbaren Untersuchungsobjekten durchzuführen, gewinnen die Ergebnisse allgemeineres Interesse.

I. Objekte und Methodik

Die Untersuchung der Gifte wurde an tierischen und pflanzlichen Objekten vorgenommen. Zur Verwendung kamen frischgefangene Zooplankter der Nord- und Ostsee (Copepoden, Nauplien, Polychaetenlarven, Rotatorien u. a.), sowie Schwärmersporen von Enteromorpha (*Enteromorpha intestinalis* und *compressa*) und eine leider nicht näher bestimmbare Phytomonadine, die in Nordsee- und Ostseewasserkulturen jederzeit in größerer Menge zur Verfügung stand. Die grüngefärbte, sehr kleine Monadine glich in ihrer Größe (ca. 6—8 μ Länge und 4—6 μ Breite) den Schwärmersporen der Enteromorphen, doch war sie gedrungener und leicht gekrümmt. Sie trug an ihrem Geißelpol, der ganz leicht zugespitzt war, zwei Geißeln. Ein Pyrenoid war in dem die ganze Zelle ausfüllenden Chromatophor nicht nachzuweisen. Die Teilung erfolgte durch Längsteilung¹⁾. Leider wurde die Kultur vernichtet, bevor die Artbestimmung durchgeführt werden konnte. Die Bewegung der Zellen war sehr lebhaft, wobei die gekrümmte Gestalt ein leichtes Hin- und Herpendeln der Zellen bedingte. In sehr alten Kulturen waren die Zellen vielfach unbeweglich ohne am Substrat festzusitzen. Sie gingen daher jederzeit sofort wieder in langandauernde Bewegung über, sobald sie zur Konzentrierung zentrifugiert wurden.

Die angewandte Versuchsmethodik ist denkbar einfach. Die Zooplankter werden aus großen Versuchsgefäßen in kleine Blockschälchen pipettiert, so daß in der Versuchsschale etwa 15—20 Tiere, gelegentlich auch weniger, vorhanden sind. Um eine zu starke Verdünnung beim Zusatz der Versuchslösung zu vermeiden, wird in die Blockschälchen das Kulturwasser bis auf einen minimalen Rest, in dem sich die Tiere befinden, rasch abgesaugt und sofort 5 ccm der jeweiligen im Kulturwasser gelösten Gifte zugesetzt. Bei schwacher Vergrößerung unter dem Binokular wird die Wirkung des Giftes bis zum Eintritt des Todes verfolgt. Das Todeskriterium war die völlige Bewegungslosigkeit, die auch bei mechanischer Reizung bestehen blieb. Häufig ist dieses Stadium an

¹⁾ Die Angaben erfolgen nach dem Gedächtnis, da alle Protokolle mit näheren Aufzeichnungen bei der Zerstörung des Instituts vernichtet wurden.

ein Undurchsichtigwerden oder Verfärben der Objekte gebunden. Im allgemeinen verhielten sich die Objekte gleichmäßig in einer Versuchslösung, doch blieben Streuungen, vor allem in Lösungen wenig wirksamer Konzentrationen, nicht aus.

Für die pflanzlichen Objekte wurde im Prinzip die gleiche Versuchsanordnung angewendet, doch kamen anstelle der Blockschälchen Kolkwitz'sche Planktonkammern von 1 ccm Inhalt zur Verwendung. In diese werden aus einer sehr fein ausgezogenen Pipette zwei winzige Tropfen einer dichten Suspension von Monadinen, die durch Zentrifugieren der Kulturen gewonnen wurde, hereingebracht. Die Kammern werden dann rasch durch scharfes Einspritzen von 1 ccm Untersuchungslösung auf einer 1-ccm-Pipette bis zum Rande gefüllt. Dadurch wird ein sehr gutes und sofortiges Durchmischen der Versuchslösung mit den Organismen erzielt. Nach Möglichkeit wurde diese Prozedur schon auf dem Objektisch des Mikroskops vorgenommen, um eine möglichst baldige Beobachtung nach der Durchmischung zu ermöglichen. Der Tod der Zellen wird durch ein meist plötzliches, ruckartiges Abbrechen der sonst lebhaften Bewegungen erkennbar, dem dann ein langsames Absinken der unbeweglichen Zellen folgt. Daß das Unbeweglichwerden auch wirklich den Tod der Zellen anzeigt, ließ sich für *Enteromorpha* leicht dadurch nachweisen, daß es im Gegensatz zu den jeweils angesetzten Kontrollen niemals gelang, die Schwärmer nach dem Absinken in giftfreiem Seewasser zur Keimung zu bringen. Ebensowenig gelang es, die in den Versuchen bewegungslos gewordenen Monadinen in giftfreiem Seewasser oder in Kulturlösung weder zu neuer Bewegung zu veranlassen noch sie weiter zu kultivieren.

Die angewandte Versuchsmethodik ist insofern fehlerhaft, als eine geringe Verdünnung der zugefügten Giftlösung nicht vermieden werden kann. Es wurde deshalb angestrebt, den Fehler möglichst bei allen Versuchen konstant zu halten. Bei Versuchen, die sich über lange Zeit erstreckten, wurde die Lösung wiederholt erneuert, da vor allem in den sehr verdünnten Giftlösungen die Konzentration der Gifte durch Adsorption an den Glaswandungen rasch abnimmt. Die Versuche wurden im allgemeinen bei Zimmertemperatur zwischen 17 und 21° durchgeführt.

Die verwendeten Gifte waren zum Teil käufliche Handelspräparate, zum Teil wurden sie von meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Zureda, hergestellt. Bei den schwermetallhaltigen Giften wurde der Gehalt der hergestellten Stammlösungen und Verdünnungen stets durch eine Analyse mit Hilfe der sehr empfindlichen Dithizonmethode festgestellt, deren Anwendbarkeit für Seewasserproben von Dr. Zureda im Institut in eingehenden Untersuchungen geprüft wurde. Herrn Dr. Zureda verdanke ich auch die Bestimmung der Löslichkeit der untersuchten Substanzen sowie die jedesmalige Kontrolle der Versuchslösungen hinsichtlich ihres Gehaltes an Metall-Ionen.

Leider ist durch die Zerstörung des Institutes der größte Teil der Versuchsprotokolle vernichtet worden. Die folgende Darstellung beruht daher meist auf zusammenfassenden Tabellen, die zufällig erhalten geblieben sind, so daß leider keine genauen Angaben über Zahl der Versuche, Streuung der Werte u. a. gegeben werden können.

Die Versuche an Zooplanktern wurden zum größten Teil von Fräulein Dr. Wittig (†), nach ihrem Tode z. T. von Herrn Dr. Henschel unter Mithilfe von Frau A. Schulz, geb. Rix, durchgeführt.²⁾

²⁾ Ich möchte die Gelegenheit benutzen, um allen meinen Mitarbeitern meinen wärmsten Dank für ihre Hilfe und Mitarbeit auszusprechen.

II. Schwermetallhaltige Gifte.

1. Allgemeine Wirksamkeit:

Bei der vergleichenden Bestimmung der letalen Giftwirkung verschiedener Substanzen kann man zwei Wege beschreiten. Man bestimmt einmal die Minimalkonzentration, die notwendig ist, um den sofortigen Tod des Versuchsobjektes zu erzielen oder das Absterben innerhalb einer für alle untersuchten Substanzen gleichen Zeit herbeizuführen: Ermittlung der sogenannten „letalen Grenzkonzentration“ der Gifte. Im anderen Fall wird die Giftkonzentration konstant gehalten, während die Zeit bestimmt wird, innerhalb der die Versuchsobjekte absterben: Ermittlung der „Reaktionszeit“. Der erste Weg wurde fast stets bei der Untersuchung der pflanzlichen Zellen beschritten, aber auch vielfach für Zooplankter angewendet, wobei nicht die Grenzkonzentration bestimmt wurde, die sofort letal wirkt, sondern vielfach eine konstante Reaktionszeit von meist 20 Minuten zugrundegelegt wurde, da vielfach die zum sofortigen Absterben nötigen Konzentrationen höher als die Sättigungswerte der Gifte im Seewasser lagen.

In Tabelle 1 sind für eine Anzahl der untersuchten Stoffe die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

Stoff	Mol.- Gew.	% Metall	Letale Grenzkonzentration				Reaktionszeit	
			Monadinen		Enteromorpha		Zooplankter	
			Metall mg/L	mol $\times 10^{-4}$	Metall mg/L	mol $\times 10^{-4}$	2 mg Metall pro L	mol $\times 10^{-4}$
Hg (CN) ₂	252,65	79,4	55,8	2,97	—	—	24h	0,1
ZnO	81,38	80,4	16,0	2,46	—	—	18h	0,305
As ₂ O ₃	197,82	75,7	7,57	0,51	—	—	6h	0,133
HgBr ₂	360,44	54,8	5,0	0,25	—	—	—	—
Hg(SCN) ₂	316,77	63,4	3,86	0,158	—	—	—	—
HgO	216,61	92,0	3,50	0,176	3,5	0,176	120'	0,101
HgCl ₂	271,52	73,8	3,32	0,166	—	—	150'	0,1
CuCN	89,59	70,6	—	—	—	—	250'	0,319
CuSCN	121,65	52,4	0,60	0,094	0,6	0,094	250'	0,314
CuCO ₃	107,58	59,1	—	—	—	—	215'	0,315
Cu ₂ O	143,14	88,8	0,60	0,047	0,6	0,047	140'	0,158
Aethyl-Hg-Br	309,59	64,8	0,235	0,0089	0,21	0,011	22'	0,01
Phenyl-Hg-Cl	313,17	64,0	0,150	0,0072	—	—	—	—
Aethyl-Hg-Cl	265,13	75,7	0,130	0,0066	0,095	0,0047	10—13	0,01

Die Werte sind Mittelwerte aus meist sehr zahlreichen Einzelbestimmungen, die vor allem bei den Zooplanktern entsprechend dem Vorherrschen bestimmter systematischer Gruppen mehr oder weniger großen Schwankungen unterliegen können. So sind vor allem die planktischen Larvenstadien der Polychaeten resistenter als die üblichen Formen, während sich Rotatorien häufig empfindlicher als andere Arten erweisen. Darauf wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Betrachten wir zunächst die Wirkung der in Tabelle 1 angeführten Gifte auf pflanzliche Zellen, so können wir offenbar drei Gruppen verschiedener Wirksamkeit unterscheiden. Zu den relativ wenig giftigen Stoffen gehören die allgemein als starke Gifte angesehenen As- und anorganischen Hg-Verbindungen. Die besonders geringe Wirksamkeit des Quecksilbercyanids überrascht in Hinsicht auf seine geringe Dissoziationsfähigkeit nicht, aber auch das als Desinfiziens stark wirksame Sublimat (HgCl_2) erweist sich als relativ wenig giftig. Seine Wirkung wird häufig der erhöhten Lipoidlöslichkeit zugeschrieben. Im Seewasser dürfte außerdem noch eine Wirkung der gelösten Salze bedeutsam sein. Schon SCHEURLLEN und SPIRO (1897) haben den Einfluß der Dissoziation auf die Giftwirkung klargelegt. Sie zeigten, daß die Desinfektionswirkung des Sublimats durch NaCl-Zusatz vermindert wird, da dieser die Dissoziation des HgCl_2 zurückdrängt. Der hohe NaCl-Gehalt des Seewassers muß in gleichem Sinne wirksam werden. Die Wirksamkeit des Sublimats liegt daher bei Pflanzenzellen etwa nur in der Größenordnung des weniger lipoidlöslichen HgO.

Die hohe Konzentration des ZnO war im Seewasser nur dadurch zu erreichen, daß das pH durch Hinzufügen von HCl erniedrigt wurde. Das zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Löslichkeit von ZnO in Abhängigkeit vom pH:

pH	mg/L Zn	pH	mg/L Zn
6,0	1250	7,5	12
6,5	250	8,0	2,5
7,0	63	8,5	0,6

Die Senkung des pH der Lösung von pH 7,9 des normalen Seewassers auf pH 7, wie sie in den Lösungen zur Anwendung kam, hat keinerlei schädigenden Einfluß auf die Monadinen und — wie vorausgenommen werden soll — auch nicht auf die Zooplankter. Die Organismen zeigen lediglich mit zunehmender Wasserstoff-Ionen-Menge — geprüft wurde bis pH 6,5 — eine gesteigerte Beweglichkeit. Die Lösung des ZnO dürfte unter Bildung von Zinkaten unbekannter Zusammensetzung im Seewasser vor sich gehen, über die im einzelnen nichts ausgesagt werden kann.

Eine stärker wirksame Gruppe von Giften — zunächst wieder nur in Hinsicht auf die Phytomonadinen — stellen die geprüften Cu-Salze dar. Cu_2O ist von jeher in der Praxis neben HgO als wirksame Giftkomponente gegenüber marinen Organismen (z. B. in anwuchshindernden Schiffsbodenfarben) angesehen worden (vgl. RAGG 1925). Die Versuche bestätigen diese Erfahrung der Praxis. Während nun aber bei den Quecksilberverbindungen der ersten Gruppe die Löslichkeitsverhältnisse im Seewasser keine sonderliche Betrachtung verdienen, da keine störenden Ionen-Reaktionen bei der Lösung der Gifte ablaufen, und lediglich der Dissoziationsgrad und die Löslichkeit gegenüber aqua dest. erhöht ist (z. B. HgO rot: aqua dest. 34 mg Hg/L gegen 200 mg Hg/L im Seewasser), liegen die Verhältnisse bei den Kupfersalzen anders. Auf diese Tatsache ist häufig bei Untersuchungen nicht Rücksicht genommen worden (vergl. z. B. MULLER 1940).

Für die Löslichkeit der Kupfersalze ist die Reaktion der Kupfer-Ionen mit den Anionen des Seewassers von Bedeutung. Unter diesen — es kommen in

Frage: Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ und CO_3^{2-} — bildet das Karbonat-Ion ein schwerlösliches Cu-Salz von nicht genau definierter Zusammensetzung. Da die CO_3^{2-} - und HCO_3^- -Ionen in einer Konzentration von ca. 2,4 Milliäquivalent/L im Seewasser vorhanden sind, muß bei Zusatz von löslichen Cu-Salzen CuCO_3 ausfallen, bis alle Karbonat-Ionen gefällt sind. Solange diese noch vorhanden sind, kann daher die Konzentration an Cu-Ionen nicht höher als die durch die Löslichkeit des CaCO_3 bestimmte Cu-Ionen-Menge steigen. Die 2,4 Milliäquivalente der Karbonat-Ionen entsprechen aber etwa 130 mg. Es gelingt also nicht, durch Zusatz bestimmter Mengen von Kupfersalzen unterhalb dieser Konzentration den eingewogenen Substanzmengen entsprechende Cu-haltige Lösung im Seewasser herzustellen. So wurden in einem Versuch, in dem die eingewogenen feinerriebenen Substanzmengen in je einem Liter einen Tag lang geschüttelt wurden, in den Filtraten folgende Cu-Mengen bestimmt:

Tabelle 3

Substanz	Einwaage pro Liter	pH gefunden nach 24h	
CuSO_4	100 mg	8.0	0.7 mg Cu/L
CuCl_2	150 mg	8.0	0.6 mg Cu/L
CuCO_3	1000 mg	8.0	0.6 mg Cu/L
Cu_2O	1000 mg	8.0	0.6 mg Cu/L
CuO	1000 mg	8.0	0.08 mg Cu/L
CuCN	1000 mg	8.0	6.00 mg Cu/L
CuSCN	1000 mg	8.0	2.20 mg Cu/L

Man sieht, daß hohe Cu-Konzentrationen erst dann erreicht werden, wenn Salzmengen zugegeben werden, die erheblich die äquivalente Karbonatmenge des Seewassers überwiegen, sofern die Löslichkeit der Verbindung überhaupt genügend groß ist (z. B. Kupfercyanid und Kupferrhodanid). Kupferoxyd ist so gering löslich, daß nicht einmal die Löslichkeitsgrenze des Karbonats erreicht wird. Für die Vergiftungsversuche war es vielfach wünschenswert, auch höhere Cu-Mengen in Lösung zu erhalten, ohne daß das gesamte Karbonat des Wassers ausgefällt wurde. Das war durch Ansäuern des Seewassers, genau wie bei den ZnO-Versuchen, bis zu einem gewissen Grade möglich, da die Löslichkeit des Cu-Karbonats, wie die folgende Tabelle 4 zeigt, stark vom pH-Wert des Seewassers abhängt.

Tabelle 4

Löslichkeit des CuCO_3 in Abhängigkeit vom pH.

pH	Löslichkeit	pH	Löslichkeit
8.5	0.3 mg Cu/L	7.0	2.0 mg Cu/L
8.0	0.6 mg Cu/L	6.5	4.0 mg Cu/L
7.5	1.0 mg Cu/L	6.0	8.0 mg Cu/L

Während sich bei den pflanzlichen Zellen die zweite Gruppe von Giften gut gegenüber den weniger wirksamen Giften abgrenzt, ist das bei Zooplanktern nicht

der Fall. Offensichtlich sind hier die Hg-Verbindungen, wie HgO und HgCl₂ gleichfalls in diese Gruppe zu ziehen, für HgBr₂ und Hg(SCN)₂ liegen leider keine vergleichbaren Versuche vor. Sicherlich zur ersten Gruppe der wenig wirksamen Gifte ist das Arsen zu rechnen, das bei einer Konzentration von 10 mg/L weit über eine Stunde ohne die geringste Wirkung bleibt.

In der dritten, der wirksamsten Giftgruppe finden sich lediglich organische Hg-Verbindungen, die vor allem auf pflanzliche, aber auch auf tierische Versuchsobjekte eine auffallend starke Wirkung ausüben. Diese starke Wirkung, die auch für andere Organismen bekannt ist (MEISSNER 1936, RENNERFELT 1941), und zur praktischen Verwendung als Bekämpfungsmittel von Getreidekrankheiten in Form von Saatbeizmitteln, wie Ceresan, Cortofin, Uspulun, Abavit u. a. geführt hat, (vergl. Literatur bei K l a g e s 1943) gilt aber nicht ausnahmslos für organische Quecksilberverbindungen, wie die Untersuchung weiterer in Tabelle 5 genannter organischen Hg-Verbindungen zeigt.

Tabelle 5

Stoff	Mol.-Gewicht	Monadinen		Zooplankter	
		Letale Grenz- konzentration mg Hg/L mol $\times 10^{-6}$		Reaktions- zeit bei 2 mg/Subst. L	Molare Konzentration $\times 10^{-6}$
Aethanol-Hg-Cl	277.13	—	—	105'	7.22
Methyl-Hg-Cl	251.10	0.220	1.01	75'	8.0
Aethyl-Hg-Cl	265.12	0.130	0.65	40'	7.6
Propyl-Hg-Cl	279.15	0.162	0.81	55'	7.2
Butyl-Hg-Cl	293.18	0.171	0.85	45'	6.9
i-Amyl-Hg-Cl	307.21	0.148	0.73	40'	6.5
Aethyl-Hg-Br	309.59	0.235	0.89	—	—
Aethyl-Hg-Cl	265.12	0.130	0.65	—	—
Aethyl-Hg-Salicylat	366.78	0.192	0.95	—	—
Aethyl-Hg-Benzoat	547.36	0.181	1.21	—	—
Aethyl-Hg-Oleat	573.40	0.149	0.68	55'	3.49
Aethyl-Hg-Oxalat	511.81	0.139	0.35	—	—
Phenyl-Hg-Cl	313.17	0.150	0.72	—	—
Oxy-Phenyl-Hg-Cl	329.17	1.800	9.00	—	—
Naphtyl-Hg-Cl	363.23	0.129	0.62	—	—

Die Substanzen, die zum Teil unter bestimmten praktischen Gesichtspunkten hinsichtlich Löslichkeit und Flüchtigkeit ausgewählt wurden (vgl. KRAUSE u. GROSSE 1937 und SLOTTA u. JACOBI 1929), zeigen mit geringen Ausnahmen hohe Giftigkeit, doch lassen sich deutlich Abstufungen zwischen den besonders wirksamen Giften, wie Aethyl-Hg-Cl, Aethyl-Hg-Oxalat und -Oleat und weniger wirksamen, wie Methyl-Hg-Cl oder Aethyl-Hg-Salicylat erkennen. Bei den Monadinen sind die Substanzen, auf Hg-Gehalt berechnet, bis zu einer Verdünnung von 1:5 Millionen momentan letal wirksam. Abweichend verhalten sich Aethanol-Hg-Cl, das sich auch in seiner fungiziden Wirkung als Saatbeizmittel als wenig

wirksam erwies, sowie das Oxy-Phenyl-Hg-Cl, bei dem die Einführung der Oxy-Gruppe die hohe Giftwirkung des Phenyl-Hg-Cl in auffallender Weise herabsetzt, wie das auch von organischen Giften aus der Gruppe der Phenole für Bakterien bekannt ist. Für die homologe Reihe der Alkyl-Hg-Halogenide fand MEISSNER (1930) bei einer Untersuchung der Wirkung gegenüber Bakterien, daß die Anfangsglieder Methyl- und Aethyl-Hg-Cl sich als besonders wirksam erwiesen, die homologen Verbindungen aber mit wachsenden C-Ketten zunehmend an Wirksamkeit verlieren. Wie ein Blick auf Tabelle 5 zeigt, finden diese Ergebnisse an den untersuchten pflanzlichen Organismen keine Parallele. Die letalen Grenzwerte, in mol berechnet, zeigen, daß das Anfangsglied, das Methyl-Hg-Cl, am geringsten wirksam ist, während Aethyl-Hg-Cl die niedrigste letale Konzentration zeigt, dem das Endglied der Reihe Amyl-Hg-Cl, in der Wirkung sehr nahe kommt. Bei den Zooplanktern steigt sogar mit zunehmender Länge der C-Kette die Wirksamkeit.

Bisher wurde bei den Erörterungen die Giftwirkung tierischen Organismen gegenüber ganz allgemein von Zooplanktern gesprochen. Unter diesen finden sich aber, wie wir schon oben erwähnten, ganz verschiedene systematische Gruppen, die sich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber den Giften nicht völlig gleichmäßig verhalten. So beträgt z. B. die Reaktionszeit bei Rotatorien des Hiddenseer Planktons in Lösungen von Aethyl-Hg-Cl mit 3,0 mg Hg/L im Durchschnitt 3', für Nauplien aber 6'. Bei einer Konzentration von 2,0 mg Hg/L wurde entsprechend 8' und 14' gefunden. Die Rotatorien sind also empfindlicher als die Nauplien der verschiedenen Copepoden. Diese selbst zeigen im allgemeinen gleiche Empfindlichkeit wie ihre Larvenstadien. Auf der anderen Seite sind allgemein die Polychaetenlarven sehr viel widerstandsfähiger. Hier wurde für Aethyl-Hg-Cl von 2,0 mg Hg/L eine Reaktionszeit von 18' gefunden. Ganz ähnlich ließ sich auch für HgCl₂ eine stärkere Empfindlichkeit der Rotatorien nachweisen. Ob diese Unterschiede wirklich spezifische Verschiedenheiten des Plasmas der Arten kennzeichnen, ist noch nicht geklärt. Es ist möglich, daß einfache Größenunterschiede in den Oberflächen der einzelnen Arten maßgebend sind; denn es läßt sich allgemein zeigen, daß die Giftkonzentration eine höhere sein muß, wenn das Verhältnis der Oberfläche zum Körpervolumen etwa mit zunehmender Größe oder durch Ausbildung zahlreicher Körperanhänge klein wird.

Schließlich muß noch erwähnt werden, daß auch jahreszeitliche Unterschiede in der Resistenz beobachtet wurden. Für Zooplankter — Rotatorien, Nauplien und Copepoden — des Hiddenseer Gebietes wurden folgende Reaktionszeiten für Frühjahrs- und Herbstplankton ermittelt:

Aethyl-Hg-Cl.

mgHg/L	7,5	5,0	3,75	3,0	2,0	1,0	0,75
Frühj.	—	1—2'	—	3—10'	8—21'	18—30'	—
Herbst	3—6'	—	5—12'	—	—	—	27—40'

Die Schwankungen sind durch das Zusammenfassen der empfindlichen und resistenten Gruppen bedingt. Es läßt sich aber trotzdem klar die größere Resistenz des Herbstplanktons gegenüber dem Frühjahrsplankton erkennen. Da die Artenzusammensetzung im Frühjahr und Herbst in den Proben etwa gleich war, dürften hier mit Sicherheit jahreszeitliche Resistenzunterschiede vorliegen.

2. Kombinationen schwermetallhaltiger Gifte.

Aus der Praxis mit anwuchsverhindernden Farbanstrichen ist es bekannt, daß sich zur Erzielung eines besonders wirksamen Schutzes die Verwendung mehrerer Gifte empfiehlt. Entsprechende Versuche mit einer Kombination von Hg- und Cu-Verbindungen ergaben stets eine Addition der Wirkung. In den Anstrichen findet aber aus rein farbtechnischen Gründen fast stets auch ZnO Verwendung, ohne daß man von diesem Zusatz eine besondere Giftwirkung erwartet. Obwohl nun, wie wir sahen, auch in unseren Versuchen das ZnO kaum eine besondere Giftwirkung zeigt, wurde es in Kombination mit Cu- und Hg-Salzen untersucht. Während die Wirkung sowohl anorganischer wie organischer Hg-Verbindungen bei Monadinen unter Zusatz wechselnder Mengen von ZnO unbeeinflusst bleibt, wurde bei der Untersuchung des Cu₂O ein überraschendes Ergebnis erzielt. Die Befunde sind in der folgenden Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Cu ₂ O + mg/L	ZnO	pH	Reaktionszt. bis zum Absterben
0,3	—	7,9	20—30'
0,3	1,0	7,9	20'
0,3	2,0	7,9	15'
0,3	3,0	7,9	0
0,3	5,0	7,7	0
0,3	10,0	7,5	0
—	5,0	7,7	45'
—	10,0	7,5	45'

Die Werte zeigen klar, daß der Zinkzusatz die Giftwirkung des Cu₂O so rapide steigert, daß die nur sehr schwach wirksame Cu₂O-Lösung von 0,3 mg/L sofort tödlich wirkt, obwohl die zugefügte ZnO-Menge von 3 mg/L selbst ebensowenig wirksam ist. Man kann hier von einer Potenzierung der Giftwirkung sprechen, gewissermaßen einem Gegenstück eines Ionen-Antagonismus. Eine Prüfung anderer Schwermetalle wie Mn, Co, Ni und Pb führte bisher in keinem Fall zu einer auch nur annähernd so starken Erhöhung der Cu-Wirkung. Im günstigsten Fall wurde eine Wirkung beobachtet, die durch eine einfache Addition der Giftigkeit der Ionen-Partner erklärt werden kann.

Auch bei Zooplanktern kann die fördernde Wirkung von Zinkzusatz zur wenig wirksamen Kupferlösung beobachtet werden, allerdings nicht regelmäßig und nur in viel geringerem Maße. Da aber hier infolge der nötigen, relativ hohen ZnO-Mengen die Verschiebung der pH-Reaktion des Seewassers bis unter pH 7 erheblich waren, ist das Ergebnis nicht eindeutig, so daß von einer ausführlichen Wiedergabe abgesehen wird.

Eine Deutung der potenzierten Wirkung von Kupfer-Ionen durch Zink-Zusatz ist bisher nicht möglich. Bei Untersuchungen desinfizierender Mittel sind in der Bakteriologie Kombinationen verschiedener Stoffe wiederholt durchgeführt worden (FREY 1913 u. a.). Soweit ich sehe, handelt es sich dabei stets um Kombinationen organischer Stoffe, vor allem von Phenolen untereinander oder mit anorganischen Salzen bez. Säuren oder Basen. Die dabei in einzelnen Fällen be-

obachtete Potenzierung kann auch dort nicht erklärt werden. Da bei der Kombination von Cu- und Zn-Ionen bislang keine Anhaltspunkte dafür gegeben sind, die Deutung der verstärkten Cu-Wirkung in einer Reaktion der Ionenpartner in der Lösung untereinander oder mit den Ionen des Seewassers zu suchen, müssen wir annehmen, daß der Zinkzusatz im Plasmagefüge der Zellen irgendeine strukturelle Veränderung hervorruft, die eine irreversible Störung durch Cu-Ionen schon bei einer geringeren Cu-Menge zustandekommen läßt als im normalen Plasmagefüge.

3. Deutung der Giftwirkung.

Wir haben die Wirkung der Gifte bisher stets nur hinsichtlich einer bestimmten, willkürlich gewählten Reaktionszeit (sofortige Wirkung bei Pflanzenzellen) oder für eine bestimmte Konzentration von 2mg/L bei Zooplanktern betrachtet. Theoretisch und auch praktisch ist aber eine Untersuchung der Reaktionszeit bei verschiedenen Konzentrationen der Gifte von großer Bedeutung. Für eine Anzahl Stoffe¹⁾ liegen derartige Bestimmungen vor. Sie sind in Tabelle 7 zusammengestellt und in Abb. 1 im Kurvenbild wiedergegeben.²⁾

Tabelle 7

Aethyl-Hg-Cl											
Polychaetenlarven			Rotatorien			Nauplien und Copepoden			Enteromorphen		
mg Hg/L	t	K	mg Hg/L	t	K	mg Hg/L	t	K	mg Hg/L	t	K
1,875	20'	0,032	5	1'	0,048	5	2'	0,038	0,095	10"	6,3
0,950	30'	0,035	3	3'	0,042	3	6'	0,035	0,045	30"	5,2
0,750	40'	0,031	2	8'	0,034	2	14'	0,024	0,023	60"	5,9
0,460	60'	0,032	1	22'	0,045	1	30'	0,033			
0,375	70'	0,029									
0,190	150'	0,022									
0,095	180'	0,031									

Aethyl-Hg-Br			HgO			Cu ² O			
Monadinen		Zooplankter			Enteromorphen		Zooplankter		
Hg/L mg	t	Hg/L mg	t	K	Hg/L mg	t	Cu ² L mg	t	K
0,235	10"	2	120'	0,0048	3,5	10"	3	120'	0,0055
0,165	70"	1,5	160'	0,0045	3,0	25"	2,0	140'	0,0055
0,106	240"	1,0	210'	0,0048	2,125	55"	0,6	210'	0,0057
		0,75	240'	0,0052	1,5	90"	0,4	300'	0,0047
		0,375	480'	0,0046					

Ganz allgemein gilt, daß mit steigender Konzentration die Reaktionszeit abnimmt. Es besteht aber keine Proportionalität. Die Abbildung 1 zeigt vielmehr

¹⁾ Leider sind die Untersuchungsprotokolle zu einer großen Anzahl derartiger Versuche an Monadinen verlorengegangen.

²⁾ In Abb. 1 ist aus Raumgründen statt „Polychaetenlarven“ nur „Polychaeten“ geschrieben.

den Typus einer Exponentialkurve. Bei niedrigen Konzentrationen führt schon eine geringe Steigerung der Giftmenge zu einer erheblichen Verkürzung der Reaktionszeit, während in stärkeren Lösungen dieselbe Konzentrationssteigerung nur eine geringe Beeinflussung der Vergiftungszeit zur Folge hat. Bei der Analyse der Beziehungen zwischen Konzentration und Giftwirkung hat sich

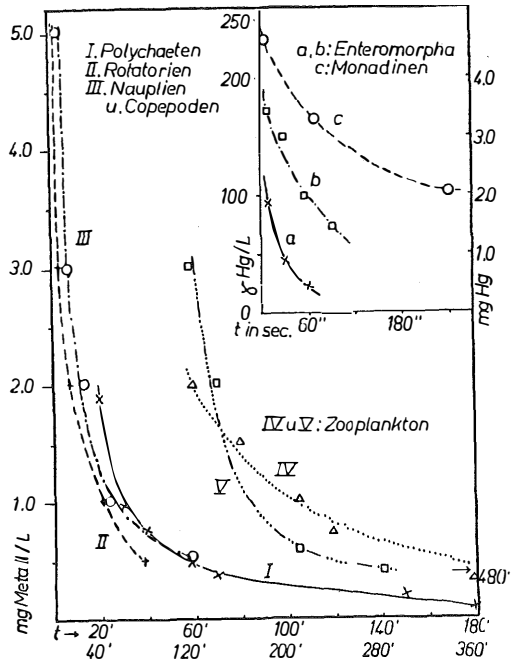


Abb. 1. Beziehung von Giftkonzentration zur Vergiftungszeit.

Aethyl-Hg-Cl: Kurve I, II, III und a
Aethyl-Hg-Br: Kurve c
HgO: Kurve IV und b
Cu₂O: Kurve V

nun, wie Wo. OSTWTLD (1907) bei der Untersuchung der Giftwirkung des Seewassers auf Süßwassertiere zum erstenmal zeigte, die Adsorptionsgleichung in der Form $\frac{1}{t} = k \cdot c^p$ bewährt, worin die Vergiftungsgeschwindigkeit $\frac{1}{t}$ proportional der adsorbierten Giftmenge angesehen wird, während c die Konzentration und k und p experimentell zu ermittelnde Konstanten bedeuten. Diese Gleichung hat sich mehrfach für die Beziehung Konzentration-Giftwirkung als gültig erwiesen (MORAWITZ und FREUNDLICH 1909, O. HARTMANN 1920, vergl. auch HÖBER 1926). Logarithmiert ergibt sich die Gleichung einer Ge-

raden. Setzen wir nun in diese die in unseren Versuchen gefundenen Werte ein und stellen sie graphisch dar, so lassen sich die Schnittpunkte für manche Stoffe und Objekte in befriedigender Weise durch Gerade verbinden (z. B. Kurve I, II, III, IV in Abb. 2), für andere (vergl. Kurve III und b) führt die Verbindung nur angenähert zur Geraden. Das gilt besonders auch in den

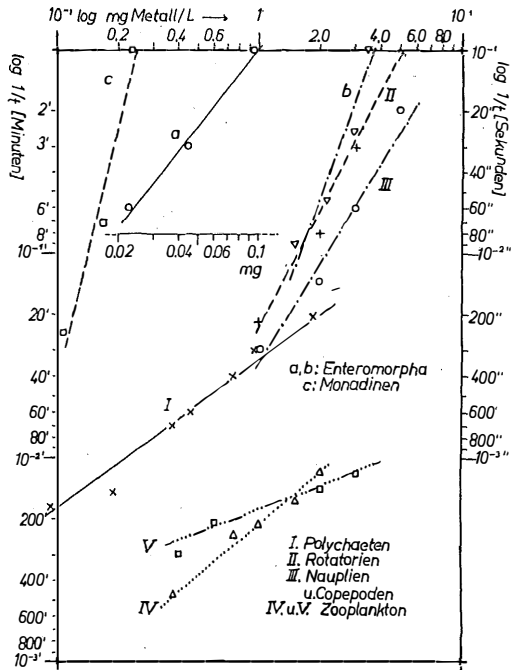


Abb. 2. Beziehung von Giftkonzentration zur Vergiftungszeit in logarithmischer Darstellung.

Aethyl-Hg-Br.: Kurve c
 Aethyl-Hg-Cl: Kurve I, II, III und a
 HgO: Kurve IV und b
 Cu₂O: Kurve V

Fällen, wo nur drei Schnittpunkte gegeben sind (Kurve a, c), da auch Anfangs- und Endpunkte nicht unbedingt fehlerfrei sind. Nach W. OSTWALD (1904), läßt sich aus der Neigung der Geraden zur Abszisse in einfacher Weise die Konstante p ermitteln. Sie ist gleich dem Tangens des Neigungswinkels. p beträgt in unseren Versuchen z.B. für Aethyl-Hg-Cl bei Polychaetenlarven 0,73 bei Enteromorpha 1,19, bei Zooplanktern für HgO 0,81 und für Cu₂O 0,34. Führen wir nach der Formel die Berechnung der Konstante k

durch, so ergeben sich die in Tabelle 7 angeführten K-Werte. Die Rechnung wird umso ungenauer, je mehr der Wert von p über 1 steigt. Es sind daher p-Werte > 2 beiseite gelassen worden. In Anbetracht der relativ groben Versuchsanordnung ist die Übereinstimmung der Werte befriedigend, so daß wir annehmen können, daß bei den untersuchten Giften Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen. Die starke Wirkung außerordentlich hoher Verdünnungen der sofort tödlichen Lösungen, wie sie z. B. bei Enteromorpha (1 : 10 Millionen) und Monadinen (1 : 5 Millionen) vorliegen, oder von Lösungen, die bei Zooplanktern in 20 Minuten den Tod herbeiführen (1 : 500 000) werden dadurch verständlich.

Die Adsorption der Gifte erklärt selbstverständlich nicht die eigentliche Vergiftung. Sie ist lediglich ein einleitender Vorgang, der eine Häufung der Giftsubstanz an der Zelloberfläche herbeiführt. Erst dann folgen chemische oder physikalisch-chemische Reaktionen im Plasmagefüge. Weitere Anhaltspunkte dafür aber, welcher dieser Vorgänge die entscheidende Rolle für die Vergiftung spielt, finden wir in unseren Versuchen nicht. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Schwermetallionen mit den Plasmaeipweißen reagieren und fälland wirken. Auch die Frage, worauf die große Giftwirkung der Alkyl-Hg-Halogenide und anderer organischer Quecksilberverbindungen, die das Hg nicht als freies Ion enthalten, beruht, kann nicht geklärt werden. Es ist zu vermuten, daß die starke Lipophilie der Alkyle zu einer Häufung im Plasma auf Grund der Löslichkeit in den Plasmalipoiden führt, so daß dann bei sekundärem Freiwerden des Hg durch Abspaltung eine verstärkte Giftwirkung zustandekommt.

III. Organische Gifte.

Neben den Schwermetallverbindungen wurden noch eine Anzahl organischer Stoffe untersucht, die häufig als Desinfektionsmittel gebraucht werden. Die Methodik war die gleiche wie bei den schwermetallhaltigen Giften. Während aber dort je nach der Stärke der Lösung ein mehr oder weniger plötzliches Absterben eintritt, dem in schwachen Lösungen bei Zooplanktern ein allmähliches Sistieren der Bewegungen vorangeht, ist das Verhalten der Organismen in den schwermetallfreien Giftlösungen ein anderes. Hier treten bei Zooplanktern vielfach in stärkeren Konzentrationen sehr rasch krampfartige Zuckungen, dann Lähmungen und nachfolgender Tod ein. Bei geringeren Konzentrationen machen sich zwar auch in den ersten Minuten Schädigungen bemerkbar, doch kann sich dieser Zustand bis zum Todeseintritt längere Zeit hinziehen. Von einer gewissen niedrigen Konzentration ab kann er sich über Stunden erstrecken oder sogar reversibel sein. Da bei so langen Reaktionszeiten der Endpunkt des Versuches nur sehr ungenau bestimmt werden kann, wurde als normale Reaktionszeit eine Zeit von 15—20 Minuten festgelegt, bei der das Absterben im allgemeinen klar erkennbar ist. Bei den pflanzlichen Versuchsobjekten gilt wie bisher die Konzentration als letale Grenzkonzentration, die den sofortigen Tod zur Folge hat. Gelegentlich erschwert aber auch hier ein gewisses Hinschleppen der Reaktion das Festsetzen einer bestimmten Letalkonzentration. Außerdem wird, bei manchen Substanzen in schwachen Lösungen momentan eine gewisse Lähmung beobachtet, die aber alsbald zurückgehen und dann häufig zu einer Stimulierung der Bewegung führen kann.

Wir betrachten zunächst die mit Phenolen und deren Substitutionsprodukten erzielten Ergebnisse. Sie sind in Tabelle 8 zusammengestellt:

Tabelle 8

Stoff:	Mol.- Gewicht	Letale Konzentration	
		Monadinen Reaktions- zeit: O ² mol x 10 ⁻²	Zooplankter Reaktions- zeit: ca. 20 Min. mol x 10 ⁻²
Einwertige Phenole:			
1. Phenol	94,11	> 1,06	0,32—0,43
2. o-Cresol	108,13	—	~ 0,38
3. m-Cresol	"	—	~ 0,19
4. Thymol	150,21	0,037	0,013
Zweiwertige Phenole:			
5. Brenzkatechin	110,11	0,91	0,27—0,36
6. Resorcin	"	0,82	0,64—0,73
7. Hydrochinon	"	0,027	0,0091
Dreiwertige Phenole:			
8. Pyrogallol	126,11	0,30	0,079
9. Phloroglucin	"	> 0,39	> 0,79
Substituierte einwertige Phenole:			
10. o-Chlor-Phenol	128,56	> 0,038	> 0,038
11. p-Chlor-Phenol	"	> 0,038	~ 0,038
12. Trichlor-Phenol	197,46	> 0,025	~ 0,013
13. Tribrom-Phenol	330,84	~ 0,015	—
14. o-Nitro-Phenol	139,11	0,29	0,22
15. m-Nitro-Phenol	"	0,18	0,043
16. p-Nitro-Phenol	"	0,145	0,029
17. α-Dinitro-Phenol	184,11	0,163	0,011
18. β-Dinitro-Phenol	"	0,176	0,049
19. γ-Dinitro-Phenol	"	0,176	0,027
20. Trinitro-Phenol (= Pikrinsäure)	229,11	0,197	0,087
Substituierte mehrwertige Phenole:			
21. Guaiacol	124,13	—	0,16

In der Tabelle bedeutet das >-Zeichen, daß das Absterben in der betreffenden Lösungskonzentration innerhalb der gewählten Reaktionszeit nicht eintritt, die beobachteten Reaktionszeiten zeigten aber, daß die letale Konzentration nicht sehr viel höher liegt. Die mit ~ bezeichneten Werte besagen, daß die Konzentrationen wegen des schleppenden Absterbens nicht scharf bestimmbar ist.

Die Wirksamkeit der einzelnen Verbindungen ist nicht nur zwischen den einzelnen chemischen Gruppen, sondern auch innerhalb derselben z. T. sehr unter-

schiedlich, ganz abgesehen davon, daß auch pflanzliche und tierische Organismen den gleichen Stoffen gegenüber sich recht verschieden resistent verhalten können.

Unter den 1-, 2- und 3wertigen Phenolen ist besonders die geringe Giftigkeit des Phenols überraschend, zumal von Bakterienversuchen her bekannt ist, daß die desinfizierende Wirkung des Phenols durch Zusatz von NaCl gesteigert wird. Die gefundenen letalen Konzentrationen liegen allerdings noch erheblich unter denen der in der Bakteriologie üblichen Lösungen. Die starke Wirkung des Thymols dürfte mit der Häufung von Methylgruppen in Zusammenhang zu bringen sein, die die lipoide Löslichkeit erheblich fördern. Daß das m-Cresol stärker als das o-Cresol wirkt, ist auch aus Untersuchungen an Bakterien bekannt. HARVEY (1909) fand dagegen an Chlamydomonaden des Süßwassers das m-Cresol weniger wirksam als das o-Cresol, während in seinen Versuchen p-Cresol die stärkste Giftwirkung zeigte.

Bei den Phenol-Derivaten, deren Substituenten den sauren Charakter des Phenols erhöhen, wie Halogen- und Nitro-Gruppen, zeigt sich eine verstärkte Wirkung. Die Stellung der Substituenten im Phenolring ist dabei von Bedeutung. So erweist sich, wie das auch in der bakteriologischen Literatur häufig gezeigt wurde, vor allem bei den Zooplanktern, die Parastellung der Substituenten wirksamer als die Orthostellung. Die Einführung mehrerer gleicher Gruppen kann die Wirkung noch erhöhen, z. B. Trichlor-Phenol und Dinitro-Phenole. Dieser Regel folgt nicht das Trinitrophenol, die Pikrinsäure, deren Wirkung zum Teil erheblich hinter der der Nitro- und Dinitro-Phenole zurückbleibt.

Neben den Phenolen und deren Derivaten wurde noch eine Anzahl anderer organischer Gifte untersucht, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind:

Tabelle 9

Stoff	Mol.-Gewicht	Letale Konzentration mol $\times 10^{-3}$ Monadinen Reakt.-Zeit O"	Zooplan- kter Reakt.-Zeit ca. 20 Min.
α -Naphtol	144,16	0,014 – 0,021	0,041
β -Naphtol	"	0,021 – 0,028	0,082
Martiusgelb (= Dinitro-Naphtol-Na)	257,16	0,0039	0,0019
p-Chinon	108,09	0,0092	0,0019
Chinhydron	110,05	0,018	—

Die Wirksamkeit dieser Gifte ist meist stärker als die der Phenole. Die besonders große Giftigkeit der Chinone ist wohl mit der starken Oxydationseigenschaft dieser Substanzen in Zusammenhang zu bringen. Schon ihre Lösungen in Seewasser sind sehr unbeständig, so daß die Giftwirkung infolge der Zersetzung rasch abnimmt. Auch die Naphtole erweisen sich als sehr giftig, wobei die Einführung von zwei Nitrogruppen im Martiusgelb eine sehr wesentliche Verstärkung der Giftwirkung zur Folge hat. Leider konnten Halogen-Substituenten der Naphtole nicht untersucht werden. Nach BECHHOLD (1909) zeigen diese eine erhebliche Verstärkung der Wirkung Bakterien gegenüber.

Vergleichen wir schließlich im ganzen die Wirkung der untersuchten organischen Gifte mit der der schwermetallhaltigen Substanzen. In Tabelle 10 sind für einige Vertreter beider Gruppen die letalen Grenzwerte für Monadinen und Zooplankter zusammengestellt:

Tabelle 10

Stoff	Letale Grenzkonzentration in mol \cdot l \cdot 10 $^{-2}$	
	Monadinen Reaktionszeit O"	Zooplankter Reaktionszeit ca. 20'
Phenol	> 1,06	0,37
Thymol	0,037	0,013
Martiusgelb	0,039	0,0019
Hydrochinon	0,027	0,0091
Chinhydron	0,018	—
p-Chinon	0,0092	0,0019
HgO	0,00176	0,0010
HgCl $_2$	0,00166	0,001
Cu $_2$ O	0,00047	0,001575
Aethyl-Hg-Cl	0,000066	0,0001

Die Werte zeigen ganz klar die außerordentlich viel stärkere Giftwirkung der schwermetallhaltigen Gifte. Lediglich die unbeständigen Chinone reichen in ihrer Wirksamkeit in die Größenordnung der Wirkung anorganischer Hg-Verbindungen.

Da die Versuche mit schwermetallhaltigen Giften nur orientierenden Charakter tragen, und vor allem über die Beziehung zwischen Konzentration und Giftwirkung keine Bestimmungen vorliegen, kann auch nichts Näheres über ihre Wirkungsweise gesagt werden. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß ähnlich wie bei den schwermetallhaltigen Giften, auch hier Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen. Noch stärker als bei jenen müssen dann aber spezifische Wirkungen der einzelnen Gifte im Plasmagefüge auftreten. Zwar deuten die bei den verschiedensten Organismengruppen und auch hier für marine Organismen gemachten Befunde der Wirkungssteigerung durch bestimmte Substituenten an, daß gewisse Regeln vorzuliegen scheinen, aber es läßt sich vorläufig noch nicht ableiten, wie und an welchen Komponenten des Plasmagerüsts die Stoffe angreifen.

Literaturverzeichnis.

- BECHHOLD, H.: Halbspezifische chemische Desinfektionsmittel 1909. Ztschr. f. Hygiene, Band 64, p. 113—142.
- BECHHOLD, H.: Die Kolloide in Biologie und Medizin. 5. Aufl., Dresden u. Leipzig. 1929.
- FREI, W.: Versuche über Kombinationen von Desinfektionsmitteln. Ztschr. f. Hygiene, Band 75, 433, 1913.
- HARTMANN, O.: Über den Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Giftigkeit von Lösungen, besonders von Elektrolyten. Pflügers Archiv, Band 170, 545—645. 1918.
- HARVEY, K. W.: The action of poisons upon Chlamydomonas and other vegetable cells. Ann. Bot. Bd. 23, 181—187. 1909.
- HÜBER, R.: Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. 6. Auflage Leipzig. 1926.
- KLAGES: Bekämpfung von Getreidekrankheiten durch chemische Mittel. Angewandte Chemie, Bd. 56, 285—287. 1943.
- KRAUSE und VON GROSSE: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937.
- MEISSNER: Desinfektionswirkung von einfachen organischen Quecksilberverbindungen. Ztschr. f. Bakteriologie I, Band 375—79. 1931.
- MÜLLER, F. M. On the sensibility of barnacles in different stages of development towards some poisons. Arch. Néerland. Zool. Bd. IV. 1940.
- OSTWALD, W. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Auflage 1906.
- OSTWALD, W.: Die Giftigkeit des Seewassers für Süßwassertiere. Pflügers Archiv, Band 120. 1907.
- RAGG, M.: Die Schiffsboden- und Rostschutzfarben. Berlin 1925.
- RENNERFELT, E.: Die Empfindlichkeit einiger Phomaarten gegen Quecksilberverbindungen. Ztrbl. Bakt. II, Bd. 104, 71. 1941.
- SCHÉURLEN und SPIRO: Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Lösungszustand und Wirkungswert der Desinfektionsmittel. Münchner Mediz. Wochenschrift 1897, 81.
- SLOTTA und JACOBI: Über organische Quecksilberbasen und ihre Salze. Journal prakt. Chem. 120, 272—281, 1929.