ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 437—456 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 345 ▪ 1. Juli 1933, Nr. 26

Die Strukturforschung auf dem Gebiet der anorganischen Pigmente.

Von Prof. Dr. Hans Wagner, Stuttgart.

Mitteilung Nr. 29 aus dem Forschungsinstitut für Farbentechnik an der württ. staatl. Kunstgewerbeschule.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933. (Eingeg. 26. Mai 1933.)

Pigmente sind Pulver bestimmter optischer Eigenschaften. Über ihre äußere Gestalt gibt die Mikroskopie Aufschluß und ihr verdanken wir eine Fülle von Neuerkenntnissen, insbesondere bezüglich der Abhängigkeit der anstrichtechnischen Eigenschaften von Größe und Gestalt der Teilchen. Beispiele dafür sind *Bloms* morphologische Typen (1). Die Mikroskopie versagt aber, wenn die Dispersität eine bestimmte, um 1 μ liegende Grenze überschreitet, wir kommen ins Gebiet der Aggregate und Agglomerate, die günstigstenfalls mit Hilfe des Polarisators noch als deutlich kristallisiert, kristallin oder nicht orientiert ermittelt, in der Form der Einzelteilchen aber nicht näher definiert werden können. Hier setzt die Röntgenographie ein, die die „innere Gestalt" festzustellen gestattet und damit auch die äußere begreifen lehrt, die ja im wesentlichen eine Funktion der inneren ist. Nur wenige Gruppen der anorganischen Pigmente sind heute röntgenographisch durchforscht. Aber schon diese wenigen Ergebnisse haben unser Wissen von den Anstrichstoffen ungeheuer vertieft und auch der pigmenterzeugenden Industrie wichtige Anregungen gegeben. Und damit sind eine Menge von Vorurteilen und Irrtümern gefallen, wenigsten bei demjenigen Teil der chemischen Praxis, der sich die Ergebnisse der Forschung zunutze zu machen versteht. Es genügt, daran zu erinnern, daß vor noch gar nicht langer Zeit mindestens die Hälfte der Pigmente als amorph betrachtet wurde und daß man hierin die Ursache ihrer Deckfähigkeit erblickte, eine Anschauung, die leider noch heute in der technischen Literatur herumspukt. Es genügt, an Bleioxyd und Bleichromat zu erinnern, deren Farbtonunterschiede noch vor ganz kurzer Zeit lediglich durch Dispersitätsunterschiede erklärt wurden.

Der letzte Fall, der des Bleichromats, führt uns in ein Gebiet, das der mikroskopischen Erkennung noch leicht zugänglich ist. Wenn auch die mikrokristallinen Substanzen auf dem Pigmentgebiet überwiegen, so ist doch die Zahl derjenigen, die sich unter dem Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung (etwa 350mal) kristallographisch definieren lassen, bei weitem nicht so gering, als man gemeinhin annimmt. Ja, deutlich spaltbare Kristalle von genügend harter Textur werden auch im intensiven Mahlprozeß nicht vollkommen deformiert, sondern bleiben in ihren Kristallformen erhalten. Ein klassisches Beispiel hierfür bietet die veronesische Terra di Siena, bei der auch in der feingemahlenen Handelsware die schönen Dolomitrhomboeder noch so deutlich erkennbar sind, daß sie als Kennzeichen dieses Produkts betrachtet und zu dessen Unterscheidung von anderen Sienaerden herangezogen werden können (2). Gerade die Erdfarben, die polymorph und polydispers sind, ergeben ein reiches Feld für den, der nach Kristallformen sucht, doch finden sich in ihnen naturgemäß auch sehr viele durch Wassereinwirkung gerundete und durch andere mechanische Einflüsse deformierte Teilchen, die zwar deutlich als kristallin erkannt werden können, deren Zugehörigkeit zu einem bestimmten Kristallsystem aber ohne Röntgenographie nicht ermittelt werden kann.

Die auf dem Wege der Fällung gewonnenen Pigmente liegen üblicherweise in einer Dispersität vor, die die mikroskopische Definition unmöglich macht. Aber die meisten lassen sich in einer solchen Größe züchten, daß ihre Kristallform mikroskopisch ermittelt werden kann. Als Beispiel diene Abb. 1, die gezüchtete Kristalle des unter normalen Fällungsbedingungen sehr feindispers ausfallenden rhombischen Bleichromats zeigt. Es sind Durchkreuzungszwillinge nach der Brachpyramide, wie sie den Mineralogen vom Staurolith her bekannt sind. Das rhombische Kristallsystem findet sich im Gebiete der technischen Chromate sehr häufig, jedoch nur selten in so ausgeprägten Formen, wie hier gezeigt wurde. Auch die goethitischen gelben Eisenfarben gehören ihm an.

Sehr häufig ist weiter bei Pigmenten das monokline System, in dem die Nadelform vorherrscht. Die meisten der eben genannten Chromate sind dimorph und können

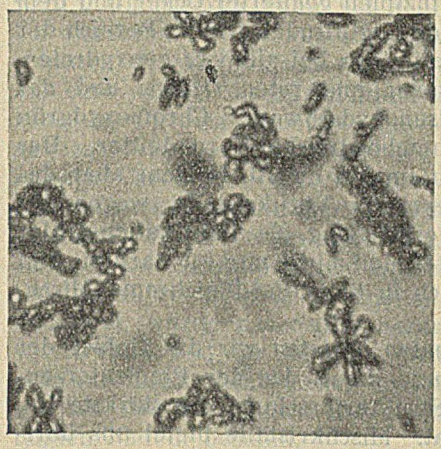

Abb. 1. Rhombisches Bleisulfatchromat, $4PbSO_4 . PbCrO_4$. Durchkreuzungszwillinge nach der Brachpyramide. 1000fach vergr.

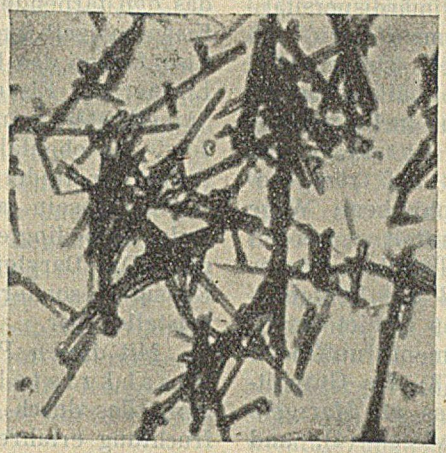

Abb. 2. Monoklines Bleisulfatchromat, $PbSO_4 . PbCrO_4$. 1000fach vergr.

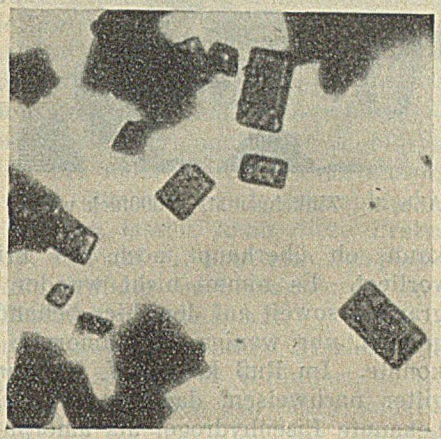

Abb. 3. Basisches Bleichromat, $PbCrO_4 . PbO$, tetragonale Tafeln. 1000fach vergr.

auch in monoklinen Nadeln erhalten werden (Abb. 2). Monokline Tafeln finden sich bekanntlich beim Gips, der ja wichtiges Farbsubstrat ist. Dagegen hat sich das in großen Tafeln kristallisierende, aus Bleichromat durch Alkalieinwirkung entstehende basische Bleichromat, $PbO \cdot PbCrO_4$, als tetragonal erwiesen. Und wir haben damit für die technischen Formen der Bleichromate folgendes Schema:

$$\underset{\text{hellgelb rhombisch}}{PbCrO_4} \longrightarrow \underset{\text{dunkelgelb monoklin}}{PbCrO_4} \xrightarrow{\text{Alkali}} \underset{\text{rot tetragonal}}{PbO \cdot PbCrO_4}$$

Die früheren Veröffentlichungen über dieses Thema sind damit hinfällig. (Abb. 3.)[9]).

Die übrigen Kristallsysteme finden sich, soweit bisher festgestellt, im Pigmentbereich selten, trikline Pigmente sind überhaupt nicht bekannt. In den Erdfarben ist naturgemäß die rhomboedrische Hemiedrie in den ungefärbten, aber auch in den gefärbten Anteilen stark vertreten, was die obenerwähnten Dolomitkristalle beweisen. Quarz ist fast immer in Trümmerstücken ohne ausgeprägte Form vorhanden. Auch die hämatitischen Bestandteile der Erd- und künstlichen Eisenoxydfarben sind nur röntgenographisch als hexagonal erkennbar.

Die Dimensionen der mikroskopisch deutlich erkennbaren Kristalle liegen zwischen 250 und 1 μ, unterhalb dieser Größenordnung beginnt der Bereich der mikrokristallinen Teilchen, dem die meisten der künstlich hergestellten und besonders der gefällten Mineralfarben zugehören. Mit der Zunahme der Dispersität wächst die Neigung zur Agglomeration, und darum treten uns die meisten dieser Pigmente in Sekundärgebilden entgegen, die weit in die Größenordnung der deutlichen Kristalle hineinreichen, jedoch durch geeignete Netz- und Dispersionsmittel in die Primärteilchen getrennt werden können. Fast ebenso häufig wie solche Agglomerate finden wir Kristallaggregate, deren Trennung in Einzelteilchen nur unter Anwendung von Druck möglich ist. Die Form dieser Aggregate erinnert sehr häufig an Kristallformen, doch ist die Unterscheidung von Kristallen leicht durch die Aggregatpolarisation möglich (Abb. 4). Andererseits finden sich auch an organische Gebilde gemahnende Formen, wie z. B. die Somatoide des Zinkchromats (Abbildung 5).

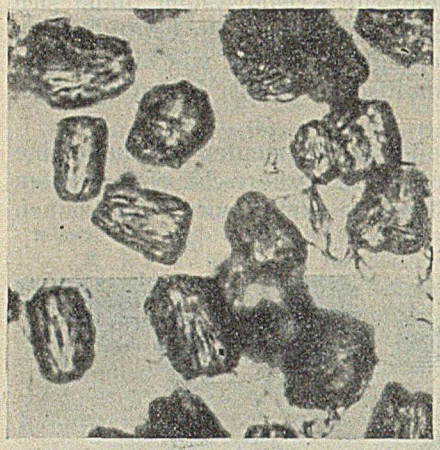

Abb. 4. Zinkchromat. 1000fach vergr.

Mit steigender Primärdispersität kommen wir in jenes Grenzgebiet, das mikroskopisch nicht mehr zugänglich ist und in dem nur auf röntgenographischem Wege ermittelt werden kann, ob überhaupt noch ein kristallisierter Körper vorliegt. Es nimmt nicht wunder, daß die Röntgenographie, soweit auf dem hier behandelten Gebiet durchgeführt, nur wenige total amorphe Pigmente auffinden konnte. Im Ruß konnte *U. Hofmann* (3) das Graphitgitter nachweisen, dagegen hat sich das als Marsgelb bekannte Eisenhydrogel als amorph erwiesen (4), und für die in den Erdfarben vorhandenen Aluminium-Kieselsäure-Hydrogele gilt nach *Enk* (5) dasselbe. Immerhin ist bei dieser Hydrogelamorphie stets mit dem Vorhandensein eines Kristallisationskeimes zu rechnen, da sie ja durchweg dem Alterungsprozeß ausgesetzt sind, von dem unten noch die Rede ist. Beziehen wir die Bezeichnung „amorph" nur auf die äußere Gestalt, so hat sie allerdings ihre volle Berechtigung. Rußagglomerate, sulfatfrei gefällte Marsgelbe, Hydrogelschlieren in Ockern sind in ihrer Form kaum definierbar und stellen häufig denjenigen morphologischen Typ dar, den *Blom* (1) als „feste Schäume" betrachtet.

Abb. 5. Strontium-Zinkchromat, Somatoidform. 1000fach vergr.

Die hier besprochene Form der Amorphie ist nicht nur dadurch gekennzeichnet, daß sie durch den Alterungsprozeß zu deutlich orientierten Produkten führt, sondern auch dadurch, daß sie sich aus kristallinen Produkten durch extremes Dispergieren erreichen lassen kann (16), ganz im Gegensatz zu der Amorphie der festen Lösungen und festen Flüssigkeiten, wie sie im Guignetgrün (6) und im Kobaltblau vorliegt. Man kann hier auch von einer Glasamorphie sprechen, und die genannten Pigmente setzen sich, wie mikroskopisch erkennbar, aus frittenartigen Splitterstücken zusammen. Die Erscheinung, daß das Guignetgrün trotz der einwandfrei nachgewiesenen Orientierungslosigkeit im polarisierten Licht bei gekreuzten Nikols aufleuchtet, kann vielleicht durch Strömungsdoppelbrechung erklärt werden. Wie in diesem Fall die mikroskopische Betrachtung im polarisierten Licht zu Trugschlüssen hinsichtlich der Struktur führen kann, so ist das auch in solchen Fällen möglich, wo scheinbar einheitliche Teilchen aus Bestandteilen verschiedener Struktur zusammengesetzt sind. Ein schönes Beispiel bietet hierfür die echte toskanische Siena, die aus großen, goldgelben, anisotropen Stücken besteht (2). Diese enthalten feinstdisperse Goethitnädelchen, welche durch kolloide Kieselsäure verkittet sind. Umgekehrt besteht calciumcarbonathaltiges Marsgelb aus scheinbar einheitlichen Körnern, die im polarisierten Licht hell aufleuchten, obwohl sie das amorphe Hydrat enthalten (4).

Neben dem eben genannten Gitter des α-Goethits, das den färbenden Prinzipien gealterter Ocker und dem Eisenoxydgelb zugrunde liegt, finden wir im Bereich der Eisenfarben das Hämatitgitter bei allen Eisenoxydroten, Eisenerzen, Eisenglimmer und roten Ockern und das Spinellgitter beim Eisenoxydschwarz. Chromoxydgrün zeigt das ebenfalls rhomboedrische Korundgitter. Das Rutilgitter findet man im Titanweiß, in dem aber das Vorhandensein ausgeprägter Rutilkristalle wegen der dadurch bedingten Gelbfärbung als Fabrikationsfehler gilt. Das Barytgitter kommt nicht nur im Barium- und Bleisulfat, sondern auch in Bleisulfat-Bleichromat-Mischkristallen vor.

Mit diesen Pigmenten betreten wir das Gebiet der Mischkristalle und damit das der Pigmenterzeugung, das durch die Strukturforschung die stärkste Befruchtung erfahren hat. Mischkristalle bietet uns übrigens die Natur selbst in den schon obenerwähnten Dolomitkristallen der Veroneser Siena, und zwar in einer kristallographisch besonders interessanten Form. Durch

fraktionierte Mischkristallisation ist hier eine Zonarstruktur entstanden, so daß man im Innern des farblosen Dolomitrhomboeders den dunklen Kristall des Eisen- und Manganspats erkennt (Abb. 6). Mischkristalle hat man auch technisch schon längst in den Bleisulfatchromaten gewonnen, deren Struktur erst in neuerer Zeit durch *Milbauer* und *Cohn* (7) ermittelt wurde. Damit begann die praktische Ausnutzung der Neuerkenntnis, die die ganze Chromgelbfabrikation auf eine neue Basis gestellt hat. Daneben aber war es *Grimm* mit seinen Mitarbeitern (8), der eine große Zahl gefärbter Mischkristalle hergestellt und patentiert hat, die sich als Pigmente verwenden lassen und von denen verschiedene einen wirklich technischen Fortschritt bedeuten:

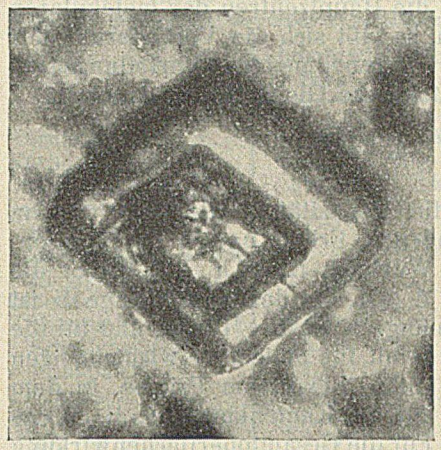

Abb. 6. Dolomitrhomboeder mit Zonarstruktur. Bestandteil der Veroneser Terra di Siena. 1000fach vergr.

Komponenten	Farbe
$PbSO_4$, $PbMoO_4$	weiß
$PbCrO_4$, $BaSO_4$	gelb
$PbCrO_4$, $PbWO_4$	gelb
$PbCrO_4$, $PbMoO_4$, $PbSO_4$	rot
$KMnO_4$, $BaSO_4$	rot, violett
$SrMnO_4$, $SrCrO_4$	grün
$CoCr_2O_4$, Mg_2TiO_4	grün

Besonderes Interesse erweckt das letztaufgeführte Patent, weil hier die homöopolare Bindung des Magnesium-o-titanats den Einbau in das Kobaltchromit ermöglicht (D. R. P. 565 179). Diese Tatsache kann noch zu einer wesentlichen Erweiterung des praktisch bedeutsamen Mischkristallgebiets führen.

Die Mischkristallisation spielt aber nicht nur als Mittel zur Erzeugung von Pigmenten eine Rolle, sondern ergibt auch eine Erklärung mancher unbeabsichtigter, wenn auch nicht immer schädlicher Vorgänge in Farbgemischen oder gar im Farbfilm selbst. Vielfach wird Bleichromat mit Calciumsulfat verschnitten in den Handel gebracht. Wird ein solches Pigment in wäßrigen Medien dispergiert, so tritt Farbtonänderung ein, weil ein Teil des Calciumsulfats in das Bleichromat eingebaut wird. Gleichzeitig kann bei rhombischen Sorten eine Umwandlung in die monokline Modifikation stattfinden, wodurch die Farbtonänderung noch auffallender wird. Ja, eine solche Mischkristallbildung mit Strukturänderung des Chromats konnte sogar schon im Ölfilm nachgewiesen werden. Nachdem der Film, der ein rhombisches Chromgelb und Calciumsulfat enthielt, durch Lichteinwirkung quellfähig geworden war und durch Bewitterung Wasser aufgenommen hatte, begann sich die ganze Anstrichfläche durch Ausscheidung des gelösten Calciumsulfats milchig zu trüben. Durch weitere Bewitterung wurde das Sulfat herausgelöst, die Trübung verschwand, und der Anstrich erschien röter, veränderte sich im Licht nicht mehr, und es konnte festgestellt werden, daß er nunmehr aus monoklinen, $CaSO_4$ enthaltenden Nadeln bestand.

Neben der Mischkristallisation spielt im Bereich der technischen Chromate die Modifikationsänderung eine bedeutsame Rolle. Durch ihre Feststellung konnte erst in letzter Zeit das rätselhafte, bisher allein durch Dispersitätsänderung erklärte Nachröten des frisch gefällten Bleichromats und besonders der Bleichromat-sulfat-Mischkristalle richtig, nämlich als ein Übergang der rhombischen in die monokline Form, gedeutet werden. Damit erst erschien der große Unterschied in den anstrichtechnischen Eigenschaften begreiflich, und es war möglich, der Fabrikation den Weg zu weisen, auf dem sie mit Sicherheit zu der gewünschten Modifikation kommt, sei es zur grünstichigeren rhombischen oder zur optisch wesentlich stabileren monoklinen (9). Modifikationsänderungen sind überhaupt im Pigmentgebiet häufig die Ursache unwillkommener optischer Veränderungen. So kennen wir den von *Eibner* ermittelten Übergang des Zinnobers in Meta-Zinnabarit, der das Nachdunkeln bedingt (10), die ebenfalls von *Eibner* festgestellten, röntgenographisch jedoch noch nicht ganz geklärten verschiedenfarbigen Modifikationen des Cadmiumsulfids (11) und die Lithopone, die nach *Maaß* und *Schleede* (12) sich dann im Licht schwärzen soll, wenn das Zinksulfid in ihr nicht als reguläre Blende, sondern als hexagonaler Wurtzit vorhanden ist.

Neben den Modifikationsänderungen sind die Änderungen durch Alterung von Wichtigkeit. Mit der durch *Enk* (5) erklärten Kaolinbildung, die als eine Alterung amorpher Kieselsäure-Aluminium-Hydrogele zu kristallinem Kaolinit aufgefaßt wird, und mit der Feststellung, daß amorphes Eisenhydrogel je nach Temperatur zu hämatitischem, rotem Eisenoxyd oder zu gelbem, goethitischem Eisenhydroxyd (4) altert, ist auch der bislang problematische Unterschied im anstrichtechnischen Verhalten der Erdfarben und insbesondere derjenige zwischen deutschen und französischen Ockern erklärt. Erstere sind „rezente", kolloidreiche, letztere dagegen gealterte, durchaus kristalline Produkte. Es ist auf dieser Basis möglich gewesen, eine neue Systematik der Ocker durchzuführen und ihre Prüfung damit zu vereinfachen (13). Auch die Erzeugung künstlicher Eisenfarben wird durch diese Erkenntnisse befruchtet. Die Fällung amorphen Hydrates, des sog. Marsgelbs, ist einfach und ebenso auch dessen Dehydratation zu hämatitischem Marsrot. Schwierig aber ist das tonreine gelbe Eisenoxyd- oder Ferritgelb herzustellen. Es gilt hier den Alterungsprozeß so zu leiten, daß goethitisches Eisenhydroxyd entsteht.

Die mikroskopische Untersuchung von Substanzen, die Eisenoxyde, Aluminium und Kieselsäure in verschiedenen Stadien der Alterung enthalten, wird durch eine einfache propädeutische Probe erleichtert, die sich zweifellos auch auf andere Fachgebiete übertragen läßt, in denen solche Produkte geprüft werden, beispielsweise die Keramik und die Mineralogie. Es ist dies die Anfärbeprobe durch basische Farbstoffe, die durch Aluminium- und Kieselsäurehydrogele löseecht, durch dieselben Stoffe in gealtertem Zustand löseunecht, durch Eisenoxyde und Quarzkieselsäure überhaupt nicht angefärbt werden (13). Speziell bei heteromorphen Substanzen, deren Einzelanteile sich für die röntgenographische Untersuchung nicht trennen lassen, kann diese Probe von großem Wert sein, und auf ihr baut sich beispielsweise die obenerwähnte Prüfung von Erdfarben auf den Alterungsgrad der silicatischen Anteile auf.

Das Altern ist nicht nur in optischer Hinsicht ein ausschlaggebender Prozeß, sondern es verändert, da es stets mit Vergröberung verbunden ist, auch andere wichtige anstrichtechnische Eigenschaften, die von der Oberflächenveränderung abhängig sind, so die Reaktionsfähigkeit und den Flüssigkeitsbedarf zur Herstellung einer technisch brauchbaren Dispersion. Was die

Reaktionsfähigkeit betrifft, so kommt als anstrichtechnisch günstiges Moment nur die als „Seifenbildung" bekannt gewordene Reaktion mit den Säuren der fetten Öle in Betracht. Sie ist bislang bei Mennige, Bleiweiß, basischem Bleisulfat, Zinkweiß, Fe″ (Eisenoxydschwarz), Mn″ (Umbra) sowie bei manchen Sorten kolloiden Zinkchromates beobachtet worden, ist chemisch bedingt, aber in ihrer Stärke von der Oberflächenkapazität des Pigments abhängig. Sie tritt, worauf schon *Blom* (1) aufmerksam macht, um so stärker ein, je geringer der Kristallisationsgrad des Pigments ist, je „amorpher" es ist. Ob diese Seifenbildung der Stabilität des Systems günstig ist oder nicht, hängt von der Hydrolysierbarkeit der Reaktionsprodukte ab. Während die hohe Wetterresistenz der Bleifarbenanstriche eine Folge der Seifenbildung ist, finden wir als Folge derselben Reaktion bei Manganfarben eine ausgesprochene Erhöhung der normalen Ölquellung und damit beträchtliche Herabsetzung der Wetterechtheit. Hat das Pigment aber inerten Charakter, so ist die Quellung eine Funktion des Ölgehalts, der seinerseits wieder Funktion der Oberflächenentwicklung ist. Diese Behauptung gilt aber nur, wenn wir chemisch und strukturell identische Pigmente verschiedenen Dispersitäts- und Kristallisationsgrads vergleichen. Das ist bei den anstrichtechnisch so wichtigen Problemen des Ölbedarfs zu beachten, denn wie wir nachher sehen werden, ist es nicht einmal möglich, die Oberflächen des rhombischen und monoklinen Chromgelbs mit dem Ölgehalt der Dispersion in Beziehung zu setzen. Wenn wir dagegen etwa den grobkristallinen Graphit und den dasselbe Gitter aufweisenden, in seiner Teilchengröße weit ins Gebiet der Kolloiddispersität hineinreichenden Ruß vergleichen, so gilt der obengenannte Satz, und entsprechend der durch ihn bedingten Verschiedenheit des Ölbedarfs sind auch die vom Ölbedarf abhängigen anstrichtechnischen Eigenschaften, die Trockenzeit, die Konsistenz, die Quellung in Wasser ebenso wie das direkt von der Oberfläche abhängige Sedimentvolumen und die Benetzbarkeit verschieden, und zwar in dem Sinne, daß Trockenzeit, Viscosität des Systems, Quellfähigkeit, Sedimentvolumen mit dem Ölbedarf wachsen, die Benetzbarkeit dagegen abnimmt. Von den genannten Veränderungen ist vielleicht die auffallendste die Viscositätserhöhung mit der Oberflächenzunahme, die bis zur Bildung hochplastischer Systeme führen kann und an zahlreichen Fällen aus der Praxis, z. B. Bariumsulfat als Schwerspat und als Blancfixe, bestätigt wird. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die Kraftwirkung zwischen Teilchen und Dispersionsmittel in der Hauptsache von den Kristallecken ausgeht, so läßt sich diese Tatsache damit erklären, daß die Zahl der Ecken mit der Dispersitätszunahme wächst und damit auch die Verschiebbarkeit der Teilchen gegeneinander abnimmt, d. h. daß das zwischen zwei Teilchen befindliche Dispersionsmittel mit den Teilchen um so stärker verbunden ist, je geringer die Kantenlänge der Teilchen ist.

Es ergibt sich aus diesen Tatsachen für Pigmente, die hinsichtlich Struktur und Korngröße bekannt sind, die Möglichkeit einer Prognose ihrer anstrichtechnischen Eigenschaften, die sich auf folgendes Schema gründet:

Abhängigkeit der anstrichtechnischen Eigenschaften von Struktur und Dipersität.

Wohldefinierte Kristalle	Mikrokristalline Form	Amorphe Form
→ Abnahme der	Orientierung	der Atome →
Dimensionen 250—	etwa 1 μ	etwa 1—0,1 μ	unter 0,1 μ
→ Zunahme	des	Ölbedarfs →
→ Zunahme	der	Trockenzeit →
→ Zunahme der Viscosität des dispersen Systems →		

Konsistenz daher

beweglich	mittel	plastisch
→ Zunahme	der Quellfähigkeit des disp. Systems	→
→ Zunahme	des Sedimentationsvolumen	→
← Zunahme	der Benetzbarkeit	■
← Richtung	des Alterns	■

Wenn man (s. o.) von der Voraussetzung ausgeht, daß die Kristallecken die Hauptzentren der molekularen Kraftfelder darstellen, so läßt sich die Veränderung der Oberflächenkapazität mit zunehmendem Verteilungsgrad bei Kristallen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$K = \frac{a}{d^3}$$

Hierin bedeutet K die Kapazität, a die Zahl der im Grundkörper vorhandenen Ecken und d die Kantendimension. Für den Würfel z. B. ist a = 8, hat er die Kantenlänge 1, so ist d = 1, bei der Kantenlänge ½ ist d = ½, für die Kantenlänge ¼ ist d = ¼ usw., und für die Kapazität ergibt sich damit für gleiche Gewichtsmengen das Verhältnis 8 : 64 : 512. Bei einem Prisma, in dem a = 6 ist, ergibt sich für die Kantenlängen 1, ½, ¼ das Verhältnis 6 : 48 : 384. Für die Gesamtoberflächenwirkung unter Berücksichtigung des Intensitätsfaktors ergibt sich

$$\text{Oberflächenwirkung} = i\frac{a}{d^3}.$$

Da a für jedes Kristallsystem, in dem ein und derselbe chemische Körper kristallisieren kann, ja auch für verschiedene Kristallformen desselben Systems einen anderen Wert hat, so kann ein Vergleich verschieden kristallisierender Körper, die chemisch identisch sind, nicht zu übereinstimmenden Resultaten führen. Da sich aber mit der chemischen Zusammensetzung auch der Intensitätsfaktor ändert, ist es noch viel weniger möglich, aus der Beobachtung wesensverschiedener Pigmente Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Im Zusammenhang mit dem vom Ölgehalt und damit auch von der Oberflächenausbildung abhängigen Quellungsgrad steht eine Erscheinung, die dann auftreten kann, wenn ein wasserlöslicher oder hydrolysierbarer Körper in einem starkquellenden Medium auf metallischem Untergrund der Witterung ausgesetzt wird. Kommt dadurch die Ionenlösung des Pigmentmetalls mit dem unedleren Grundmetall in Berührung, so scheidet sich das edlere Metall aus, wodurch der Anstrich allmählich optisch völlig zerstört wird. Solche „elektrolytische Pigmentkorrosion" konnte bisher bei Cadmiumsulfiden und Seleniden, bei basischem Bleisulfat, bei Bleiantimoniat und bei amorphem Eisenhydrogel beobachtet werden, und zwar vornehmlich auf Zinkuntergrund (14). Die Erscheinung zeigt einerseits, wie berechtigt die altübliche Mennigegrundierung ist, und andererseits die Notwendigkeit, als Bindemittel möglichst quellsichere Stoffe zu verwenden.

Beim Vergleich strukturverschiedener Pigmente gleicher chemischer Zusammensetzung haben uns die Strukturforschungen am Chromgelb ein gutes Beispiel an die Hand gegeben, weil es auf einfache Weise gelingt, ein rhombisches Bleichromat quantitativ in das monokline zu verwandeln. Das Überraschende ist dabei eine scheinbare Volumzunahme, die nur mechanisch durch die sperrige Lagerung der bei der Umwandlung gebildeten Nadeln bedingt sein kann. Dieser Zunahme des Porenvolumens entspricht auffallenderweise auch eine Zunahme des Ölbedarfs, so daß dieser hier nicht als Funktion der durch die Umwandlung sehr stark verkleinerten Oberfläche, sondern als Funktion des Porenvolumens und damit als rein mechanische Größe er-

scheint. Wird die Benetzungsfähigkeit durch Dispersionsmittel als Benetzungsgeschwindigkeit gemessen, so ergeben sich auch hier Werte, die mit verkleinerter Oberfläche nicht steigen, sondern fallen, also mit der Porenvolumenvergrößerung fallen. Das zeigt die folgende Tabelle:

Änderung der physikalischen Eigenschaften bei Umwandlung von rhombischem in monoklines Bleichromat.

	Rhombische Form	Monokline Form	Richtung der Wertzunahme
Kornform	Körnchen	Nadeln	
Korngröße	um 0,2 μ	10—100 μ Lg.	→
Oberfläche	größer	kleiner	←
Sedimentvolum in Wasser 1 g	1,7	20	→
Benetzbarkeit durch Öl g/g/min.	1,125	0,335	←
Ölbedarf			
Netzpunkt	13,3	19	→
Schmierpunkt	15	21	→
Fließpunkt	17,5	23,5	→
Trockenzeit, Std.	90	98	→
Quellung nach 80 Tagen %	1,93	6,34	→
Spez. Gewicht	5,66	5.16	←

Der Übergang in die monokline Form ist, wie ersichtlich, mit einer Abnahme des spezifischen Gewichtes verbunden, so daß wir annehmen müssen, daß die Molekülpackung bei dieser Form weniger dicht ist. Damit ist anzunehmen, daß auch die molekularen Kräftefelder andere sind und sich damit auch die Intensität ändert. Damit ergibt sich auch, daß ein Vergleich chemisch identischer Pigmente von verschiedener Kristallform nicht statthaft ist, wenn es gilt, Gesetzmäßigkeiten derjenigen Größen zu ermitteln, die als Funktionen der Oberflächenentwicklung betrachtet werden. Das eben besprochene Beispiel zeigt aber, daß es in der Hauptsache nicht die Oberflächenkräfte sind, die die Flüssigkeitsadsorption bei der Herstellung einer Dispersion bedingen, sondern daß diese eine durch das Porenvolumen zahlenmäßig bedingte Raumerfüllung ist, die durch die Oberflächenwirkung zwar variiert, aber nicht maßgebend beeinflußt wird. Damit kommen für die Frage des Ölbedarfs die alten, vielumstrittenen Theorien von *Klumpp* (15) und *Scheifele* (17) wieder zu Ehren, und auch das Schwergewicht bei der Beurteilung von Pigmenten oder ähnlichen in Dispersion verarbeiteten Pulvern wird auf die die räumliche Lagerung bedingende Kristallform verlegt. Gerade das Beispiel der beiden Bleichromatmodifikationen zeigt, daß die durch die Nadelform gegebene Raumerfüllung nicht nur den Nachteil des größeren Porenvolumens und damit des erhöhten Ölbedarfs mit all seinen Folgeerscheinungen hat, sondern daß diese Kristallform auch optisch ungünstig ist, weil sie zu bestimmten unregelmäßigen Reflexionen Anlaß geben, die als Seidenglanz in Erscheinung treten. So ergibt sich auch der Komplex der optischen Eigenschaften als abhängig von der Struktur, deren Erforschung auch von diesem Gesichtspunkt für die nächste Zukunft die wichtigste Aufgabe der Anstrichtechnik ist.

Literaturverzeichnis.

1. *A. V. Blom*, Kolloid-Ztschr. 51, 187 [1930]. — 2. *H. Wagner*, Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. 1928, 428. — 3. *U. Hofmann*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 44, 841 [1931]. — 4. *H. Wagner*, Kolloid-Ztschr. 54, 310 [1931]. — 5. *Enk*, ebenda 51, 356 [1930]. — 6. *Wöhler* u. *Dierksen*, Ztschr. angew. Chem. 39, 13 [1926]. — 7. *Milbauer* u. *Kohn*, Chem.-Ztg. 31, 1567 [1926]. — 8. *Grimm*, *Wolff*, *Lederle*, D. R. P. 419 664, 430 209, 565 179, Anm. J 5330, 5230, 830 u. a. — 9. *H. Wagner*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 249 [1932]; Farben-Ztg. 38, 932 [1933]. *Quittner*, *Sapgir* u. *Rassudowa*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204, 315 [1932]. — 10. *A. Eibner*, Chem.-Ztg. 41, 385 [1917]; 42, 469 [1918]. D. R. P. 453 523. — 11. *A. Eibner*, Malmaterialienkunde S. 143 ff. — 12. *Maaß*, *Kempf*, *Schleede*, Ztschr. angew. Chem. 35, 609 [1922]; 36, 293 [1923]. — 13. *H. Wagner* u. *R. Haug*, Mikrographie der Buntfarben III, Berlin 1931, S. 6. — 14. *H. Wagner*, Korrosion u. Metallschutz 8, 66, 225 [1932]. — 15. *E. Klumpp*, Farben-Ztg. 32, 2306, 2890 [1927]; 33, 1044 [1928]. Kolloid-Ztschr. 55, 348 [1931]. — 16. Vgl. hierzu *P. P. v. Weimann*, Kolloid-Ztschr. 3, 27 [1908]; 4, 199 [1909]; 38, 129 [1926]. — 17. *Scheifele*, Farben-Ztg. 32, 2600 [1927]. [A. 55.]

Zur Kenntnis des Leindotteröles.

Von Dr. Hans Heller, Magdeburg. (Eingeg. 2. Juni 1933.)

In der gemeinsam mit *Clemens Grimme* bearbeiteten Chemie und Technologie der pflanzlichen Öle und Fette[1]) habe ich auf S. 222 angegeben, daß Leindottersaat (von Camelina sativa *Cr.)* bis zu 34% fettes Öl enthalte, dessen Jodzahl zwischen 135 und 138 schwankt. Ich stützte mich bei diesen Angaben nicht allein auf zuverlässige Literaturangaben, sondern auch auf Analysen, die ich im Laufe der letzten Jahre in westeuropäischen Ölfabriken kennenlernte. Zwar hat *A. Shukoff*[2]) im Jahre 1901 für ein russisches Leindotteröl die Jodzahl 152 bis 153 gefunden. Dieser Wert mußte bei gewissenhafter Prüfung aber unberücksichtigt bleiben, denn er bezieht sich auf ein Öl, für das *Shukoff* die Verseifungszahl 155, also einen ganz unmöglichen Wert, angibt. Ob es sich bei diesem letzten Wert um einen Druckfehler handelt, konnte nicht nachgeprüft werden. Da *Shukoff* a. a. O. jedoch auch für andere Öle Kennzahlen mitteilt, die fragwürdig erscheinen können (so nennt er z. B. für ein aus Süd-Rußland stammendes Sonnenblumenöl die Jodzahl 136), so mußte der Wert 152 bis 153 für die Jodzahl des Leindotteröles solange als unzuverlässig unterdrückt werden, als eine exakte Bestätigung fehlte.

In einer Mitteilung von *H. A. Boekenoogen*[3]) werden nun neuerdings für zwei Leindotteröle aus russischer Saat Jodzahlwerte von 150 und 154 angegeben. *Boekenoogen* zieht aus diesen beiden Befunden den Schluß, daß die Jodzahl des Leindotteröles „oft viel höher liegt als 135 bis 138 und dann bei 150 bis 154".

Zur Klärung der Frage, ob dieser Schluß berechtigt sei, hat Herr Dr. *Grimme*, Hamburg, auf meine Veranlassung einige Leindottersaatproben von einwandfrei sicherer Herkunft untersucht. Das Ergebnis ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

Herkunft der Saat	Ölgehalt in %	Jodzahl des Öles
2. Absaat aus dem Versuchsfeld des Hamburger Instituts für angew. Botanik	32,8	127,0
Thüringen	35,6	129,2
Belgien	34,3	131,6
Rußland (Handelsprobe)	36,9	149,7

[1]) *Ubbelohdes* Handbuch der Chemie u. Technologie der Öle und Fette, 2. Aufl., herausgegeben von *H. Heller*, Band 2, 1. Abtlg. Leipzig 1932.

[2]) *A. Shukoff*, Chem. Revue 8, 250 [1901].

[3]) *H. A. Boekenoogen*, Fettchem. Umschau 40, 55 [1933].

Man erkennt ohne weiteres, daß sowohl der Ölgehalt wie die Jodzahl des Öles stark abhängig sind von der Herkunft der Saat. Immerhin ist zweifellos, daß für die Mehrzahl der Leindotteröle die Jodzahlen vergleichsweise niedrig liegen, und daß man nur für Öle aus ost- bzw. nordosteuropäischen Saaten mit den von *Boekenoogen* gefundenen höheren Jodzahlwerten zu rechnen hat. Für solche Saat findet der *Shukoff*sche Jodzahlwert 152 bis 153 nunmehr natürlich Bestätigung.

Die jetzt bekannten Kennzahlen von Leindotter verschiedener Herkunft stellen lehrreiche Beispiele für die Theorie *Ivanows* über die Abhängigkeit der Eigenschaften von Pflanzenölen vom Klima dar. Für Mitteilung weiterer gesicherter Werte wäre ich dankbar.

Zusammenfassung. Ölgehalt von Leindottersaaten und Jodzahl der daraus gewonnenen Öle hängen stark vom Standort der Pflanzen ab. Russische Leindotteröle haben Jodzahlen, die den Wert 154 erreichen können.

[A. 58.]

Analytische Untersuchungen

Dithizon als Hilfsmittel zum Nachweis von Schwermetallspuren.

Von Dr. Hellmut Fischer, Berlin-Siemensstadt. (Eingeg. 2. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie, anläßlich der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg am 8. Juni 1933.

Ein für die Spurensuche geeignetes analytisches Nachweisverfahren hat vier wesentliche Bedingungen nach Möglichkeit zu erfüllen: Erstens soll der Nachweis eine möglichst niedrige Erfassungsgrenze besitzen, zweitens soll dabei seine Grenzkonzentration möglichst günstig liegen, d. h. also, die nachzuweisende Spur soll noch in einem möglichst großen Quantum des Lösungsmittels erkennbar sein. Als dritte, besonders wichtige Bedingung ist eine hohe Spezifität zu nennen, welche die ungestörte Ausführung des Nachweises neben den meisten anderen Metallen gestattet. Im Zusammenhang damit steht die vierte Forderung nach einem möglichst günstigen Grenzverhältnis des nachzuweisenden Stoffes zu anderen Elementen, welches also den Nachweis der Spur noch in einer möglichst großen Gewichtsmenge der vorherrschenden Elemente zu führen gestattet. Eine weitgehende Erfüllung dieser letzteren Bedingung erscheint für die Spurensuche besonders angebracht.

Den beiden erstgenannten Anforderungen genügen heute bereits eine größere Anzahl mikrochemischer Nachweisverfahren in gleicher Weise, wie z. B. die Spektralanalyse. Auch für die dritte Bedingung, die Forderung nach Eindeutigkeit des Nachweisverfahrens, lassen sich in der Mikrochemie, besonders unter den Farbreaktionen, eine Anzahl guter Beispiele angeben. Es wird hier allerdings die Tatsache oft zu wenig beachtet, daß man, streng genommen, einen Unterschied zwischen spezifischen Reagenzien und spezifisch einstellbaren Reaktionen machen muß. Die Zahl der spezifischen Reagenzien ist heute noch relativ gering. Eine ganze Reihe an sich vieldeutiger Reaktionen kann jedoch durch gewisse Veränderungen der Ausführungsbedingungen, z. B. durch „Maskierung" ähnlich reagierender Elemente, spezifisch geleitet werden. Es dürfte daher, wie übrigens schon von anderen Fachgenossen betont wurde, richtiger sein, Angaben über Spezifität künftig überhaupt nur auf die in bestimmter Weise ausgeführte Reaktion, nicht aber auf das Reagens zu beziehen.

In diesem Zusammenhang erscheint es vielleicht angebracht, zu den bisher bestehenden „Bestimmungsstücken" eines analytischen Nachweises, die sich auf die Empfindlichkeit beziehen, noch einen weiteren, zahlenmäßig erfaßbaren Ausdruck für die Spezifität zuzugesellen, für den ich die Bezeichnung „Mehrdeutigkeit" vorschlagen möchte. Als Maß für die Mehrdeutigkeit eines Nachweises gilt die Zahl der Elemente oder Elementgruppen, die unter den Bedingungen des Nachweises gleichfalls reagieren und den Nachweis stören. Die Nachweisreaktion eines Elementes hat z. B. unter bestimmten Bedingungen die Mehrdeutigkeit 2, wenn sie unter diesen Bedingungen von zwei weiteren Elementen gegeben und durch diese gestört wird. Die Mehrdeutigkeit 0 würde dann einer Spezialreaktion zukommen. Bei einer geringen Mehrdeutigkeit wird man zweckmäßig hinter die Zahl die Symbole der betreffenden Elemente oder Elementgruppen in Klammern setzen.

Die vierte Voraussetzung für die Eignung eines Nachweises zur Spurensuche, die Nachweisbarkeit der Spur in möglichst großen Mengen anderer Elemente, schien bisher von der Mikrochemie im allgemeinen weniger vollkommen erfüllt zu sein als von der Spektralanalyse. Angesichts der Fortschritte, welche die Technik der spezifischen Reaktionseinstellung in der letzten Zeit gemacht hat, dürften die mikrochemischen Nachweise künftig auch in dieser Beziehung durchaus zu ähnlichen Leistungen wie die physikalischen Verfahren befähigt sein. Daß dies in gewissem Grade schon heute der Fall ist, möchte ich an der Verwendung des Dithizons für die Spurensuche in den folgenden Ausführungen näher erläutern.

Das Dithizon (Diphenyl-thiocarbazon), über dessen analytische Eignung schon früher mehrfach berichtet wurde[1]), bildet bekanntlich mit einer großen Zahl von Schwermetallen stark innerkomplexe Verbindungen, deren besondere Kennzeichen völlige Unlöslichkeit in Wasser, hingegen ungewöhnlich leichte Löslichkeit in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. CCl_4, CS_2 usw., und intensive Färbung dieser Lösungen sind. Für die Zwecke des Nachweises mit kleinsten Substanzmengen können die Reaktionen mit einem oder mehreren Tropfen der zu untersuchenden Lösung und wenigen Tropfen des in CCl_4 mit grüner Farbe gelösten Reagens (2—4 mg/100 cm³) ausgeführt werden. Bei inniger Verteilung der CCl_4-Schicht in der wäßrigen Schicht schlägt die grüne Farbe in die für das betreffende vorhandene Schwermetall typische Färbung um. Die Ausführung geschieht am besten in kleinen Probierröhrchen (z. B. 5 mm innerer Dmr., etwa 50 mm Länge) mit eingeschliffenem Glasstopfen, in denen man die Reagenslösung mit der wäßrigen Lösung durch kräftiges Durchschütteln in innige Berührung bringt. Man kann die Reaktionen auch auf der Tüpfelplatte ausführen, wobei Reagens und Versuchslösung gut miteinander verrührt werden müssen und der verdunstete Tetrachlorkohlenstoff durch 1—2 Tropfen dieses Lösungsmittels ersetzt wird. Da besonders beim Nach-

[1]) *H. Fischer*, Mikrochemie 8, 325 [1930]; diese Ztschr. 42, 1025 [1929]; Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 4, II, 158 [1926].

weis geringster Spuren längere Durchmischung (z. B. 10—20 Sek.) erforderlich ist, und der Kontakt der beiden Lösungen auf der Tüpfelplatte weniger günstig ist[2]), gelingen insbesondere Reaktionen nahe der Erfassungsgrenze im Probierröhrchen besser und sind auch in der Färbung deutlicher erkennbar.

Die Erfassungsgrenzen der verschiedenen mit Dithizon ausführbaren Reaktionen liegen zwischen 10^{-7} bis 10^{-8} g; sie gehören damit zu den empfindlichsten Nachweisen der Mikrochemie. In den Grenzkonzentrationen, die beim Tropfennachweis zwischen 1 : 500 000 und 1 : 6 000 000 liegen, übertreffen sie die meisten Mikroreaktionen. Berücksichtigt man ferner die auf der Extraktion mit organischen Mitteln beruhende Eigenart der Dithizonverfahren, so wird verständlich, daß man bei Anwendung großer Volumina wäßriger Lösung auf kleine Volumina Reagenslösung die Konzentrationen, in denen ein Metall in wäßriger Lösung nachweisbar ist, noch ganz erheblich verringern kann. Bei Ausführung der Reaktionen in Volumenverhältnissen von z. B. 50 : 1 oder 100 : 1 gelingt der Nachweis von einem Teil Metall vielfach sogar in 10 bis 50 Millionen Teilen wäßriger Lösung, bisher unerreichte Verhältnisse, die sich gegebenenfalls noch verbessern lassen. Der Begriff „Grenzkonzentration" verliert also in diesem Falle seinen Sinn, wenn man ihn nicht auf bestimmte Volumenverhältnisse bezieht.

Wie schon erwähnt wurde, ist zur Eignung einer Nachweisreaktion für die Spurensuche außer genügender Empfindlichkeit auch eine hohe Spezifität erforderlich. Die vielseitige Reaktionsfähigkeit des Dithizons mit einer großen Zahl von Metallen schien anfangs die Gefahr der Vieldeutigkeit in sich zu bergen. Eine solche Befürchtung ist jedoch unbegründet. Die mit Dithizon ausführbaren Nachweise sind ein Schulbeispiel für die schon eingangs aufgeworfene Frage, ob man Reagens oder Reaktion spezifisch nennen soll. Das Dithizon ist zweifellos kein spezifisches Reagens; durch besondere Einstellung der Reaktionsbedingungen gelingt es jedoch, den Nachweis bei einer Reihe von Metallen spezifisch zu führen. Die verschiedenartigen Möglichkeiten, die sich für eine solche spezifische Reaktionseinstellung bieten, seien an einigen Beispielen näher erläutert.

In der folgenden Tabelle (Tab. 1) wird der eingangs erwähnte, zahlenmäßig erfaßbare Begriff der „Mehrdeutigkeit" bereits praktisch verwendet und durch Zahlenwerte ausgedrückt. Wie man erkennt, gelingt es beim Bleinachweis durch Anwendung von KCN als Maskierungsmittel (in neutraler oder sehr schwach alkalischer Lösung) die Mehrdeutigkeit von 14 auf 2 herabzusetzen und durch vorherige Überführung des Zinns bzw. Thalliums in die höheren Wertigkeitsstufen sogar zu einer Spezialreaktion zu gelangen. Auch beim Kupfernachweis ergeben sich je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Mehrdeutigkeiten. Führt man ihn in NaOH-alkalischer Lösung aus, so entsteht die bereits früher von mir beschriebene[3]) gelbbraune Färbung mit der Mehrdeutigkeit 4. In saurer Lösung erhält man eine violette Färbung. Dieser Nachweis besitzt eine außerordentlich niedrige Erfassungsgrenze von 0,008 γ (Grenzkonzentration 1 : 6 000 000) mit der Mehrdeutigkeit 5. Es stören ihn die Metalle, die edler als Kupfer sind. Durch Verwendung komplexbildender Stoffe, z. B. KSCN oder KJ (10%ige Lösungen, in saurer Lösung)

Tabelle 1.
Mehrdeutigkeit einiger Nachweisverfahren mit Dithizon, bei verschiedener Reaktionseinstellung.

Nachzuweisendes Metall	Reaktionseinstellung	Mehrdeutigkeit
Blei	Neutrale Lösung	14
	KCN-Lösung	2 (Sn, Tl)
	KCN-Lösung, vorh. oxydiert	0
Kupfer	Alkalische Lösung	4 (Ag, Hg, Au, Pt)
	Saure Lösung	5 (Ag, Hg, Au, Pd, Pt)
	Saure Lösung + KCNS	3 (Hg, Au, Pt)
	Saure Lösung + KJ	3 (Au, Pd, Pt)
	Saure Lösung + KCNS + KCN	2 (Hg, Pt)
Silber	Alkalische Lösung	2 (Hg, Au)
	Saure Lösung + Acetat	4 (Hg, Au, Pt, Pd)
Cadmium	Neutrale Lösung	8
	Alkalische Lösung	3 (Hg, Ag, Cu)
	Alkalische Lösung + Hydroxylaminchlorid	1 (Cu)
Quecksilber	Mineralsaure Lösung	3 (Pd, Au, Cu)
	Ameisensaure Lösung	2 (Pd, Au)
	Mineralsaure Lösung + KSCN + KCN	1 (Cu)

kann die Mehrdeutigkeit verringert werden. Sie erreicht den Wert 2 (Pt, Hg) bei Verwendung von gleichen Teilen KCNS und KCN (5%ige Lösungen), ein Nachweis, der sich vornehmlich zur Erkennung von Cu neben Au eignet (Abzug!). Es wird hierbei nur schwach (mit 2%iger H_2SO_4) angesäuert[4]). Praktisch läßt sich also Cu durch verschiedenartige Reaktionseinstellung direkt neben jedem Element außer Pt nachweisen. Beim Silber erhält man in NaOH-alkalischer Lösung die bereits früher beschriebenen violetten Flocken, in saurer, zweckmäßig acetatgepufferter Lösung eine Gelbfärbung. Die Reaktion in alkalischer Lösung ist spezifischer, die weniger eindeutige Reaktion in saurer Lösung dafür noch empfindlicher. Die Rotfärbung, welche Cadmium in neutraler Lösung ergibt, ist keineswegs spezifisch. In NaOH-alkalischer Lösung (0,3 cm³ 50%ige Seignettesalzlösung + 0,4 cm³ 10%ige NaOH-Lösung auf einen Tropfen zu untersuchender Lösung) besitzt diese Reaktion jedoch nur die Mehrdeutigkeit 3. Setzt man Hydroxylaminchlorid (0,25 cm³ 50%ige Lösung + 1 cm³ 10%ige NaOH-Lösung) hinzu, so kann man das Cadmium direkt neben den ausgefällten Edelmetallen nachweisen. Auch beim Quecksilber, das in saurer Lösung eine von *Wölbling* und *Steiger*[5]) kürzlich näher untersuchte Orangefärbung ergibt, ist die Mehrdeutigkeit günstig. In ameisensaurer Lösung wird sie neben Cu ausführbar; durch Maskierung mit KSCN + KCN kann sie die Mehrdeutigkeit 1 erlangen.

Auch mit einer hohen Empfindlichkeit und Spezifität allein vermag ein Nachweis noch nicht den besonderen Anforderungen der Spurensuche zu genügen. Hier wird vor allem die Nachweisbarkeit der Spuren neben einem gewaltigen Überschuß anderer Elemente, d. h. also ein besonders günstiges Grenzverhältnis des nachzuweisenden Elementes zu dem im Überschuß vorhandenen Element verlangt. Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind die physikalischen Methoden den mikrochemischen in dieser Beziehung bisher häufig überlegen gewesen. So ist man bei der Mehrzahl der chemischen Nachweismethoden auch heute noch gezwungen, zunächst irgend-

[2]) Beim Verdunsten des CCl_4 kann sich wasserunlösliches Dithizon bilden, das sich schwerer umsetzt.

[3]) *H. Fischer*, loc. cit.

[4]) Das komplexe Goldcyanid ist nur in Gegenwart von wenig Säure genügend beständig; bei stärkerem Ansäuern tritt die Au-Reaktion schon ein.

[5]) *H. Wölbling*, *B. Steiger*, diese Ztschr. 46, 279 [1933].

welche Anreicherungsverfahren einzuschalten, sogenannte „Spurenfänger" anzuwenden, in denen dann erst die angereicherte Spur des gesuchten Elementes nachgewiesen werden kann.

Bei Verwendung der Dithizonverfahren gelingt es wegen der überaus günstigen Grenzverhältnisse in vielen Fällen schon ohne solche Anreicherungsprozesse auszukommen und die Metallspuren direkt neben außerordentlich großen Überschüssen anderer Elemente zu erkennen, wofür im folgenden einige Beispiele gegeben werden. Die praktische Durchführung der in den Tabellen niedergelegten Untersuchungen erfolgte größtenteils gemeinsam mit *G. Leopoldi*. Tabelle 2 enthält die

Tabelle 2.
Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Bleinachweises mit Dithizon (als Tropfennachweis).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Pb im Element
—	0,1	—	—
Zn	0,1	1 : 11 700	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$
Cd	0,1	1 : 16 000	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$
Sb	0,1	1 : 9 300	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Sn[6])	0,1	1 : 50 000	$2 \cdot 10^{-3}$
Bi	2,5	1 : 400	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$
Ni	0,1	1 : 16 000	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$
Ag	0,2	1 : 58 000	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
Cu	0,1	1 : 18 000	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$
Au	0,1	1 : 36 000	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$

Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Bleinachweises mit Dithizon neben einer Anzahl anderer Metalle. Die mitgeteilten Zahlen gelten für den Nachweis in einem Tropfen der Versuchslösung. Der Nachweis wird in Gegenwart von KCN (5—10%ige Lösung) als Maskierungsmittel ausgeführt. Die Versuchslösungen müssen vor dem Zusatz des Kaliumcyanids neutralisiert werden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, lassen sich 0,1 bis 0,2 γ Pb in Konzentrationen von größenordnungsmäßig 10^{-3}% in anderen Metallen nachweisen. Von besonderer praktischer Bedeutung ist der Nachweis von Blei in Silber und in Gold, worin noch Tausendstelprozente Pb erkennbar sind, ferner der Bleinachweis in Zink, der ebenso z. B. auch im Zinkspritzguß und anderen Zinklegierungen zu führen ist, in denen Pb-Spuren bekanntlich bereits schädlich wirken. Der Pb-Nachweis ist naturgemäß in gleicher Weise auch in organischen Substanzen möglich und kann z. B. in der Gewerbehygiene zur Erkennung von Bleivergiftungen, für Wasseruntersuchungen, biologische Arbeiten usw. verwendet werden. Das Verfahren ist übrigens neuerdings auch zu einer quantitativen colorimetrischen Bestimmungsmethode ausgebildet worden, die sehr schnell und sicher entsprechend geringere Pb-Konzentrationen in anderen Metallen zu ermitteln gestattet[7]).

Tabelle 3 gibt einige Zahlen für die Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Silbernachweises mit Dithizon bei Ausführung als Tropfenreaktion wieder. Silber kann mit Dithizon in zweifacher Weise reagieren; in alkalischer Lösung entstehen violette Flocken der in CCl_4 unlöslichen Silberverbindung, in schwach saurer Lösung schlägt die grüne Farbe des Tetrachlorkohlenstoffes in Gelb um. Die schon früher beschriebene[8]) Reaktion in alkalischer Lösung ist spezifischer, andererseits ist die Reaktion in saurer Lösung

Tabelle 3.
Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Silbernachweises mit Dithizon (als Tropfenreaktion).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Ag im Element
—	0,04	—	—
Pb	0,1	1 : 62 000	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
Zn	0,1	1 : 74 000	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
Cd	0,1	1 : 53 000	$2 \cdot 10^{-3}$
As	0,08	1 : 87 500	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Sb	0,08	1 : 20 000	$5 \cdot 10^{-3}$
Sn(4)	0,06	1 : 75 000	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Bi	0,6	1 : 5 750	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
Co	0,1	1 : 45 000	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Ni	0,08	1 : 50 000	$2 \cdot 10^{-3}$
Fe(3)	0,15	1 : 14 000	$7 \cdot 10^{-3}$
Cu*)	0,9	1 : 3 300	$3 \cdot 10^{-2}$
Pt*)	0,8	1 : 2 500	$4 \cdot 10^{-2}$
Pd*)	1,0	1 : 1 200	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$

*) Nachweis in alkalischer Lösung

empfindlicher und weist im allgemeinen günstigere Grenzverhältnisse auf. Die Erfassungsgrenzen der Silbernachweise liegen mit durchschnittlich 0,1 γ ebenso wie die Grenzverhältnisse günstiger als bei anderen bisher bekannten Silbernachweisen. In Kupfer sind Hundertstelprozente, im Blei, wie übrigens in der Mehrzahl der anderen Elemente, noch Tausendstelprozente Silber nachweisbar. Die Silberreaktion läßt sich z. B. auch zur quantitativen Bestimmung von Silberspuren in oligodynamischen Wässern verwenden. Hierüber sowie über den weiteren Ausbau der quantitativen Bestimmung wird in einer späteren Arbeit berichtet werden. Der qualitative Nachweis ist zwar nicht direkt neben Gold ausführbar, doch gelingt bekanntlich eine Abtrennung des Silbers vom Au durch Behandlung der gemeinsam mit einem Reduktionsmittel ausgefällten Metalle mit HNO_3 verhältnismäßig leicht.

Die entsprechenden Angaben für einen Nachweis des Cadmiums sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Wie schon oben erwähnt, reagiert Cd in NaOH-alkalischer Lösung mit roter Farbe. Für die sehr empfindliche Tropfenreaktion ergeben sich wiederum recht günstige Grenzverhältnisse.

Tabelle 4.
Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Cadmiumnachnachweises mit Dithizon (als Tropfenreaktion).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Cd im Element
—	0,01	—	—
Zn	0,8	1 : 23 700	$4 \cdot 10^{-3}$
Pb	0,04	1 : 135 000	$8 \cdot 10^{-4}$
As	0,03	1 : 166 000	$6 \cdot 10^{-4}$
Sb	0,02	1 : 90 000	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
Sn	0,04	1 : 65 000	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
Bi	0,03	1 : 113 000	$9 \cdot 10^{-4}$
Ni	0,2	1 : 5 000	$2 \cdot 10^{-2}$
Co	0,4	1 : 5 000	$2 \cdot 10^{-2}$
Fe	0,1	1 : 20 000	$5 \cdot 10^{-3}$
Ag	0,05	1 : 60 000	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
Hg	0,04	1 : 90 000	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
Au	0,4	1 : 5 000	$2 \cdot 10^{-2}$

In der Mehrzahl der Fälle lassen sich Mengen von 0,1 γ Cd in Konzentrationen von 10^{-3}% in anderen Metallen durch Tropfenreaktion noch nachweisen. In einigen Fällen, z. B. in Gegenwart von Pb, As, Bi, werden sogar Größenordnungen von 10^{-4}% erreicht. Besonderes praktisches Interesse verdient der Nachweis von Cd im Zn, der noch mit etwa $4 \cdot 10^{-3}$% gelingt.

Der Nachweis stellt insofern eine Ausnahme dar, als er nicht mit einem Tropfen Versuchslösung, sondern mit etwa 5 bis 6 cm³ Lösung im Schüttelzylinder mit Glasstopfen auszuführen

[6]) Durch Abrauchen mit Br_2/HBr-Gemisch (auf dem Wasserbade zur Trockne) zu Sn(4) oxydiert, das sich gleichzeitig verflüchtigt.

[7]) *H. Fischer, G. Leopoldi*, Wissenschaftl. Veröfftl. Siemens-Konzerns 12, I, 52 [1933].

[8]) *H. Fischer*, Mikrochemie, loc. cit.

ist, der 3—4 cm³ 10%ige NaOH-Lösung und 0,5 cm³ 20%ige Seignettesalzlösung zugesetzt werden. Die Volumina der wässerigen und der CCl_4-Lösung sollen sich dabei zweckmäßig wie etwa 5 : 1 verhalten. Beim Schütteln verteilt sich das Dithizon auf die wässerige und die CCl_4-Lösung in der Weise, daß das Cadmium im CCl_4 mit roter Farbe, das Zink in der wässerigen Schicht mit purpurroter Farbe reagiert. Der Dithizonanteil in wässeriger Lösung ist um so größer, je größer der Zinküberschuß und das Volumen der wässerigen Lösung ist. Es lassen sich noch ein Teil Cd neben 23 000 Teilen Zn durch die Rotfärbung des Cd im CCl_4 erkennen. Reines Zn allein gibt unter diesen Bedingungen im CCl_4 keine Reaktion.

Als Tropfenreaktion wird der Cd-Nachweis im Probierröhrchen (s. o.) mit einem Tropfen der Versuchslösung unter Zusatz von 0,3 cm³ 50%iger Seignettesalzlösung und etwa 0,3 cm³ 10%iger NaOH-Lösung ausgeführt. Es wird mit 3—4 Tropfen Reagenslösung (etwa 5—6 mg D/100 cm³ CCl_4) geschüttelt. Ni und Co ergeben gelbbraune, das Rot des Cd verdeckende Färbungen, die jedoch in Gegenwart von $SnCl_2$ verschwinden und der Cd-Färbung Platz machen. Auf einen Tropfen Versuchslösung kommen in diesem Falle 0,2 cm³ 50%ige Seignettesalzlösung, 0,3 cm³ 10%ige Sn-Cl_2-Lösung und etwa 1 cm³ 10%ige NaOH-Lösung. Die Cd-Reaktion ist bei Auftreten einer deutlichen Rotfärbung eindeutig[9]). Zur Ausführung des Nachweises neben Ag und Hg wird die Seignettesalzlösung durch 0,25 cm³ 50%ige Hydroxylaminchloridlösung ersetzt, und der NaOH-Zusatz auf 1,2 cm³ 10%ige NaOH-Lösung erhöht. Das ausgeschiedene Silber oder Quecksilber ballt sich zusammen und schwimmt in der Regel auf der Oberfläche der CCl_4-Schicht, deren Rotfärbung deutlich zu erkennen ist. Neben Au läßt sich Cd ohne Reduktion erkennen, wenn man einen Tropfen der Versuchslösung mit etwa 0,5 cm³ 10%iger NaOH schüttelt (um eine klare Lösung zu erhalten), dann mit 2 cm³ H_2O verdünnt und mit 0,5 cm³ Reagenslösung durchmischt. Die Rotfärbung tritt nach kurzem Schütteln auf; sie ist jedoch in Gegenwart von Au nur kurze Zeit haltbar.

Als weiteres Beispiel sei schließlich in Tabelle 5 noch der Nachweis des Kupfers berücksichtigt. Es wurde schon oben erwähnt, daß der in saurer Lösung durch eine violette Färbung gekennzeichnete Nachweis eine außergewöhnliche Empfindlichkeit besitzt. So reagiert bereits das in käuflichem destillierten Wasser häufig vorhandene Kupfer, weshalb man zum Nachweis kleinster Cu-Spuren von nochmals destilliertem Wasser ausgehen muß. Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen beim Cu-Nachweis sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung besonders günstige Grenzverhältnisse vor. So sind im Zn noch 0,015 γ Cu in der geringen Konzentration von $2{,}6 \cdot 10^{-4}$% nachweisbar. Fast ebenso niedrig liegen die noch erkennbaren Cu-Konzentrationen in den Metallen Ni, Co, Pb und Cd. In den meisten anderen Metallen sind noch Tausendstelprozente Cu nachweisbar.

Tabelle 5.
Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Kupfernachweises mit Dithizon (als Tropfenreaktion).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Cu im Element
—	0,008	—	—
Ni	0,015	1 : 266 000	$4 \cdot 10^{-4}$
Co	0,015	1 : 250 000	$4 \cdot 10^{-4}$
Zn	0,015	1 : 373 000	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
Cd*)	0,05	1 : 144 000	$7 \cdot 10^{-4}$
Pb*)	0,05	1 : 246 000	$4 \cdot 10^{-4}$
Bi	0,08	1 : 21 500	$5 \cdot 10^{-3}$
Fe(3)	0,04	1 : 12 500	$8 \cdot 10^{-3}$
Ag	0,2	1 : 25 000	$4 \cdot 10^{-3}$
Hg	0,06	1 : 60 000	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
Au	0,4	1 : 10 000	$1 \cdot 10^{-3}$

*) Nachweis in schwach alkalischer Lösung (Seignettesalz-Zusatz).

Der Nachweis von Cu neben Ag erfolgt in Gegenwart von KSCN in schwach saurer Lösung. Hierbei reagiert das Kupfer in einwertiger Form mit rotbrauner Farbe, während das Silber keine Reaktion zeigt. Man setzt zu einem Tropfen Versuchslösung einen Tropfen verdünnte H_2SO_4-Lösung (5—10%ig) soviel 10%ige KSCN-Lösung, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und schüttelt mit 2—3 Tropfen Reagenslösung (2—3 mg D/100 cm³) durch. In Gegenwart von Quecksilber führt man den Cu-Nachweis unter Zusatz von etwa 0,2 cm³ 10%iger KJ-Lösung aus, wobei die violette Cu-Reaktion ohne Störung durch Hg gegeben wird. Gold, Palladium und auch Silber lassen sich durch Anwendung einer Mischung von KCNS und KCN in schwach saurer Lösung maskieren, wobei Cu violett reagiert (auf 0,05 cm³ Versuchslösung je 0,3 cm³ 5%ige KCN- bzw. KCNS-Lösung, neutralisiert mit verdünnter NH_3-Lösung und bis zur schwach sauren Reaktion mit 2%iger H_2SO_4-Lösung angesäuert; geschüttelt mit 2—3 Tropfen Reagenslösung). In Gegenwart großer Fe(3)-Mengen wird der Cu-Nachweis in saurer Lösung insofern etwas beeinflußt, als unter Gelbfärbung eine teilweise Oxydation des Dithizons eintritt. Die violetten bis roten Mischfarben zeigen jedoch das Kupfer noch deutlich an.

Allgemein ist zum Cu-Nachweis in saurer Lösung zu bemerken, daß die Umsetzung mit der Reagenslösung, insbesondere nahe der Erfassungsgrenze, langsamer erfolgt als in alkalischer Lösung, so daß u. U. etwas längere Zeit geschüttelt werden muß (10—30 Sek.).

Die violette Cu-Reaktion läßt sich übrigens auch zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung verwenden, über die vor kurzem berichtet wurde[10]). Das Kupfer ist nach diesem Verfahren noch in Konzentrationen von 10^{-3}% in anderen Metallen quantitativ bestimmbar. Angesichts der überaus niedrigen Erfassungsgrenze der Reaktion wird es verständlich, daß z. B. schon geringste Korrosionserscheinungen an Kupfer und Kupferlegierungen in Berührung mit Gebrauchswässern usw. mit Dithizon durch Ermittlung der in Lösung gegangenen minimalen Cu-Spuren erkannt und messend verfolgt werden können.

Die bisher mitgeteilten Zahlenangaben bezogen sich, wie schon erwähnt, auf die Ausführung der Nachweise als Tropfenreaktionen, welche immer dann am Platze sind, wenn von dem zu untersuchenden Material nur sehr wenig für die Analyse zur Verfügung steht. Sind jedoch größere Substanzmengen in gelöster Form vorhanden, so kann man zum Nachweis noch wesentlich geringerer Konzentrationen die bei Anwendung der Dithizonverfahren gegebene gleichzeitige Extraktionsmöglichkeit ausnutzen. Führt man die Reaktionen unter Anwendung möglichst großer Volumina konzentrierter Versuchslösungen und möglichst kleiner Volumina Reagenslösungen durch, so gelingt es durch „extraktive Anreicherung", Metallspuren in extrem niedrigen Konzentrationen nachzuweisen. In der folgenden Tabelle 6 werden hierzu einige Beispiele gegeben. Es gelingt noch, Metallmengen von 1—3 γ in einem millionenfachen Überschuß

Tabelle 6.
Erhöhung der Grenzverhältnisse durch „extraktive Anreicherung" bei der Spurensuche mit Dithizon.

Nachzuweisendes Element γ	Im Überschuß vorh. Element mg	Verhältnis der Elemente	Gew.-% nachgewiesenes Element
Cu : 1,0	Zn : 1 695	1 : 1 695 000	$6 \cdot 10^{-5}$
Cu : 2,0	Ni : 4 180	1 : 2 090 000	$5 \cdot 10^{-5}$
Cu : 1,5	Al : 1 200	1 : 800 000	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Cd : 2,0	Pb : 3 240	1 : 1 620 000	$6 \cdot 10^{-5}$
Ag : 3,0	Pb : 5 400	1 : 1 800 000	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$
Pb ; 3,0	Ag : 3 170	1 : 1 057 000	$9{,}9 \cdot 10^{-5}$

[9]) Eine kaum merkliche Rosafärbung kann u. U. von Ni oder Co herrühren.

[10]) *H. Fischer, G. Leopoldi*, loc. cit.

an anderen Metallen nachzuweisen. Das Prinzip der „extraktiven Anreicherung" läßt sich naturgemäß auch auf eine große Zahl anderer Fälle praktischer Anwendung der Dithizonreaktionen ausdehnen. Es wäre allgemeiner analytischer Anwendung fähig, wenn es eine genügende Anzahl Reaktionen gäbe, bei denen die Verteilung der gelösten Substanz ähnlich günstig nach der Seite des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels verschoben wäre, wie dies bei den Dithizonreaktionen in einzigartiger Weise der Fall ist.

Es soll zum Schluß noch kurz auf eventuelle Störungen der Dithizonreaktionen durch Oxydationsmittel, sowie ganz allgemein auf die zweckmäßigste Art der Ausführung der Nachweise eingegangen werden.

Als Abkömmling des Phenylhydrazins ist Dithizon naturgemäß leicht oxydierbar. Bei innigem Kontakt der grünen Reagenslösung mit einem Oxydationsmittel erhält man je nach Stärke desselben einen Farbumschlag nach Orange bis Gelb. Bei Anwendung einer sehr verdünnten Reagenslösung (z. B. 6 mg D/l) sind schon Spuren der bekannten Oxydationsmittel wirksam, z. B. $K_2Cr_2O_7$, Halogene, HNO_2, $KMnO_4$ sowie größere Mengen Fe (III). Verdünnte HNO_3 wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Diese Reaktion ist so empfindlich, das Dithizon geradezu als Mittel zum Nachweis von Spuren oxydierender Substanz angesprochen werden kann. Die auftretenden Gelb- bzw. Orangefärbungen könnten u. U. einen nicht vorhandenen Gehalt an Silber oder Quecksilber vortäuschen. Muß eine Lösung vor Ausführung der Reaktion oxydiert werden, so ist daher der Überschuß des Oxydationsmittels, z. B. durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, möglichst restlos zu entfernen.

Ist man im Zweifel, ob eine Gelbfärbung von Quecksilber bzw. Silber oder von einer Oxydation herrührt, so führt man die Reaktion mit einem etwas größeren Volumen Reagenslösung (z. B. 0,5 cm³) und entsprechend größeren angewandten Mengen im Stöpselzylinder durch, trennt die gelbe CCl_4-Lösung im Scheidetrichter ab, wäscht sie mit verd. H_2SO_4 (1%) und mehrmals mit dest. H_2O und schüttelt dann mit 5%iger KCN-Lösg. durch. Handelt es sich um eine Hg- oder Ag-Färbung, so verschwindet die Gelbfärbung sofort, während sie bei Vorliegen des gelben Oxydationsproduktes unverändert bleibt.

Im Hinblick auf die Empfindlichkeit des Dithizons gegen Oxydation ist noch zu bemerken, daß die im Handel erhältlichen Präparate oft bereits durch geringe Mengen des mit gelber Farbe löslichen Oxydationsproduktes verunreinigt sind. Für die Zwecke der quantitativen Bestimmung kann ein gelblicher Ton der Lösung bereits stören. In der kürzlich erschienenen Arbeit über die quantitative Bestimmung von Blei und Kupfer mit Dithizon[11]) ist für diese Zwecke ein Reinigungsverfahren angegeben. Es sei auf die dort gemachten Angaben verwiesen.

Es ist zweckmäßig, mit nicht allzu verdünnten Dithizonlösungen zu arbeiten, da diese sich wesentlich leichter oxydieren können als stärkere, wobei die entstehenden Gelbfärbungen den Nachweis geringerer Spuren unsicher machen. Es empfiehlt sich, mit der Konzentration der Reagenslösung nicht unter 2 mg D./100 cm³ CCl_4 herunterzugehen.

Eine gereinigte grüne Dithizonlösung in CCl_4 muß sich beim Schütteln mit einer 5%igen KCN-Lösung vollständig entfärben. Eine zurückbleibende schwache Rosafärbung würde auf eine Verunreinigung des KCN durch Pb-Spuren deuten. Bei der entsprechend behandelten Lösung von ungereinigtem Dithizon kann jedoch eine mehr oder minder schwache Gelbfärbung zurückbleiben, die von dem Oxydationsprodukt gegeben wird. Bei qualitativen Untersuchungen stört diese Färbung kaum.

Die Ausführung der Nachweise als Tropfenreaktionen ist bei Vorhandensein geringster Substanzmengen angebracht. Auf die zweckmäßige Verwendung von Probierröhrchen wurde schon oben hingewiesen. Selbstverständlich erfordern diese Nachweise peinlichste Sauberkeit. Beim Nachweis geringster Spuren empfiehlt sich die Anwendung von doppelt destilliertem Wasser. Die verwendeten Reagenzien sind vorher mit Dithizon auf störende Verunreinigungen zu prüfen[12]).

Sind von der Versuchslösung mehrere Kubikzentimeter verfügbar, so ist die Durchführung der Reaktion im Reagensglas mit Glasschliffstopfen zur schnellen Information zweifellos am einfachsten. Bei Anwendung von etwa 0,5 cm³ Reagens (2—3 mg D./100 cm³ CCl_4) gelingt in der Regel der Nachweis von Mengen herab bis zu 1 γ Metall. Hat man es mit äußerst geringen Konzentrationen zu tun, so arbeitet man zweckmäßig nach dem Prinzip der extraktiven Anreicherung. Will man die Größenordnung der vorhandenen Metallmengen schätzen; so wendet man die Versuchslösung in verschiedenen Verdünnungsgraden auf ein stets gleichbleibendes Volumen Reagenslösung an und vergleicht die etwa entstehenden Mischfarben mit solchen, die man mit Lösungen bekannten Metallgehaltes erzielt hat. Näheres über eine derartige Verwendung der Mischfarben-Colorimetrie wird im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen über quantitative Dithizonverfahren berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Zur Beurteilung der Spezifität einer Nachweisreaktion wird Einführung des Begriffes „Mehrdeutigkeit" vorgeschlagen, der durch die Zahl entsprechend reagierender und daher störender Elemente ausgedrückt wird. Bei geringer „Mehrdeutigkeit" werden die entsprechenden Elementsymbole in Klammern hinter die Zahl der Mehrdeutigkeit gesetzt.

2. Für die als Beispiele gegebenen Nachweise von Pb, Ag, Cd, Cu mit Dithizon werden genauere Angaben über Erfassungsgrenzen, Grenzkonzentrationen, Mehrdeutigkeit und Grenzverhältnisse gemacht. Die Nachweise übertreffen vor allem in der Empfindlichkeit und in den Grenzverhältnissen zu anderen Elementen die bisher für die Spurensuche verwendeten mikrochemischen Verfahren.

3. Die Dithizon-Reaktionen sind bei Anwendung komplexbildender Stoffe wie KCN, KJ, KCNS usw. spezifisch einstellbar. Einzelne Metalle (z. B. Ag, Cu) reagieren in alkalischen und in sauren Lösungen mit verschiedenen Färbungen.

4. Die in andern Elementen noch nachweisbaren Konzentrationen lassen sich durch Arbeiten in bestimmten Volumenverhältnissen mit Hilfe der „extraktiven Anreicherung" ganz außergewöhnlich verringern.

5. Die Dithizonnachweise werden durch Gegenwart starker Oxydationsmittel gestört; oxydierende Stoffe sind daher vorher zu entfernen.

Über die analytische Verwendung der Dithizonreaktionen sind weitere systematische Untersuchungen im Gange, über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll. [A. 59.]

[11]) *H. Fischer, G. Leopoldi*, loc. cit.

[12]) Man kann die Verunreinigungen gegebenenfalls durch wiederholte Extraktion mit Dithizonlösung vollständig entfernen.

Berichtigung

zur Arbeit: *Wölbling* und *Steiger:* „Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen", Angew. Chem. 46, 279 [1933]. Auf Seite 279, rechte Spalte, Zeile 14, und Seite 280, rechte Spalte, Absatz 5, Zeile 2, muß es heißen statt 0,25 0,0025. Ferner: Seite 281, linke Spalte, Absatz 2 muß lauten:

Der Dithizonnachweis von Cd neben Zn läßt sich dadurch führen, daß durch Schwefelwasserstoffbehandlung beider Dithizonverbindungen, nur die Cd-Verbindung, unter Bildung von CdS, zerstört wird.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

38. Hauptversammlung, 25. bis 28. Mai 1933, in Karlsruhe i. B.

Der 1. Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. Dr. Rudolf Schenck, Münster, eröffnete die Sitzung mit einer von der Versammlung mit größtem Beifall aufgenommenen Ansprache, in der er der Männer gedachte, durch die die Karlsruher Hochschule in der ganzen Welt berühmt geworden ist. Im physikalischen Laboratorium der Karlsruher Hochschule hat vor 46 Jahren Heinrich Hertz seine grundlegenden Versuche mit den elektrischen Wellen ausgeführt, und vor genau 25 Jahren gelang Fritz Haber in Karlsruhe die erste technische Ammoniaksynthese. — Zum Ehrenmitglied der Gesellschaft wurde Prof. Dr. F. G. Donnan, London, gewählt.

In der geschäftlichen Sitzung wurde mitgeteilt, daß für den am 22. Februar 1933 durch Tod ausgeschiedenen 2. Vorsitzenden Heinrich Specketer vom Ständigen Ausschuß als Stellvertreter bis zur nächsten Hauptversammlung Prof. Dr. Max Bodenstein und für den auf eigenen Wunsch ausgeschiedenen Schatzmeister Direktor Dr. Buchner, dessen Vertretung inzwischen Prof. Körber übernommen hatte, Prof. Dr. F. Bergius gewählt wurden. — Als Ort der nächsten Hauptversammlung ist Bonn mit Rücksicht auf die im Jahre 1934 in Köln tagende ACHEMA VII in Aussicht genommen worden, wohin Prof. von Antropoff eingeladen hatte. Für das Jahr 1935 hat Prof. Kremann die Bunsen-Gesellschaft nach Graz eingeladen.

Zusammenfassende Vorträge.

Hauptthema: „Elektrolytische Leitfähigkeit unter extremen Bedingungen."

P. Debye, Leipzig: *„Das Leitvermögen elektrolytischer Lösungen bei hohen Feldstärken und hohen Frequenzen."*

Die Tatsache, daß bei starken Elektrolyten die molekulare Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration abnimmt, erklärt die klassische Theorie durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen undissoziierten Molekülen und Ionen zugunsten der ersten. Die neue Theorie von *Debye* erklärt diese Tatsache dagegen durch eine Verminderung der Beweglichkeit der Ionen, die durch die elektrischen Kräfte, welche die Ionen aufeinander ausüben, zustande kommt. Infolge dieser interionischen Kräfte — die klassische Theorie hatte dieselben vernachlässigt — zieht ein positives Ion negative Ionen an, so daß sich in seiner nächsten Umgebung im Mittel mehr negative Ionen befinden als positive. Ebenso ist die Umgebung eines negativen Ions im Mittel positiv geladen. Jedes Ion ist also von einer entgegengesetzt geladenen „Ionenwolke" umgeben, die nach außen hin abnimmt. Ihre Ausdehnung ist eine charakteristische Größe. Nimmt man nun von außen her einen Eingriff in die Verteilung der Ionen vor, so bedarf es einer gewissen Zeit, der sog. Relaxationszeit, bis die mittlere Ordnung sich wieder eingestellt hat. Die Relaxationszeit ist die zweite charakteristische Größe der neuen Theorie. Diese Vorstellungen erklären nun in einfacher Weise die Verminderung der Ionenbeweglichkeit und damit der molekularen Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen. Die Beweglichkeit eines von einer Ionenwolke umgebenen Ions wird durch die anderen entgegengesetzt geladenen Ionen gehemmt, da sich diese unter der Wirkung des elektrischen Stromes in entgegengesetzter Richtung bewegen. Das Zentralteilchen bewegt sich also nicht durch ein ruhendes Lösungsmittel, sondern durch ein ihm entgegenströmendes. Eine zweite Ursache für die Verminderung der Beweglichkeit besteht darin, daß bei der dauernden Bewegung jedes Ions infolge des elektrischen Stromes ein dauernder Auf- und Abbau der Ionenwolke stattfinden muß. Dadurch entsteht eine Dissymmetrie der Ladungsverteilung, die hemmend auf das Zentralion wirkt. Die Theorie wird durch Versuche mit hohen Feldstärken oder hohen Frequenzen experimentell bestätigt. Diese sind geeignete Mittel, den Bau der Ionenwolke und damit der Ionenbeweglichkeit zu beeinflussen. In Versuchen von *M. Wien*, bei denen die Ionen durch Anlegen hoher Feldstärken so schnell bewegt wurden, daß es nicht zum Aufbau von Ionenwolken kommen konnte, war also die Ursache zur Verminderung der Beweglichkeit aufgehoben. Die Versuche ergaben denn auch in vollster Übereinstimmung mit der Theorie eine Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration. Bewegt man die Ionen zwar durch kleine Feldstärken, aber hohe Frequenzen, hin und her, dann bleibt zwar die Ionenwolke bestehen, aber es kann sich keine Dissymmetrie der Ladungsverteilung ausbilden, wenn die Zeit der aufgezwungenen Schwingung klein ist im Verhältnis zur Relaxationszeit. Auch unter diesen Bedingungen verschwindet also eine Ursache der Verminderung der Ionenbeweglichkeit, und die molekulare Leitfähigkeit muß wieder mit der Konzentration steigen. Versuche, in denen die Relaxationszeit künstlich durch Zusatz von Glycerin oder Zucker erhöht wird, haben diesen von *Debye* und *Falkenhagen* vorausgesagten Effekt bestätigt. —

H. Ulich, Rostock: *„Besonderheiten im Leitfähigkeitsverhalten nichtwässeriger Lösungen."*

Die chemische Natur des Lösungsmittels beeinflußt den Elektrolytcharakter der zu lösenden Stoffe in bemerkenswerter Weise. Diese sind zweckmäßig in echte Elektrolyte (Salze), die die Ionen bereits präformiert enthalten, und in potentielle Elektrolyte, die erst infolge eines stofflichen Austauschs mit dem Lösungsmittel Ionen bilden können, einzuteilen. Ob echte Elektrolyte in einem Lösungsmittel starke oder schwache Elektrolyte sind, hängt von der Affinität der Ionen zum Lösungsmittel ab. Bei den potentiellen Elektrolyten unterscheidet Vortr. drei Gruppen, je nachdem, ob bei ihnen zur Ionenbildung der Austausch eines Protons, eines Elektrons oder eines Halogenions anzunehmen ist. So sind z. B. die zur 1. Gruppe gehörenden (Protonenaustausch) potentiellen Basen um so stärkere Elektrolyte, je saurer das Medium ist, und umgekehrt sind die Säuren um so stärkere Elektrolyte, je basischer das Medium ist. Da Ammoniak basischer ist als Wasser, ist z. B. Essigsäure in Ammoniak stärker dissoziiert als in Wasser. Phenol und Säureamide, die, sehr schwach sauer, in Wasser keine Leitfähigkeit zeigen, sind in Ammoniak gute Elektrolyte. Alkohole und Carbonsäuren, die sehr schwach basisch sind, werden in Eisessig und den Halogenwasserstoffsäuren zu starken Basen. Zu der zweiten Gruppe der potentiellen Elektrolyte, die durch Elektronenübergang zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel entstehen, gehören wahrscheinlich die Nitrokörper in Ammoniak und Hydrazin, die Amine in Nitrobenzol sowie die Metalle in Ammoniak. Ob auch die Elektrolyte in Schwefeldioxyd-Lösungen hierhergehören, ist noch fraglich. Zur dritten Gruppe, der durch Übergang eines Halogenions entstehenden potentiellen Elektrolyte, gehört $AlCl_3$ in $COCl_2$, Lösungen, die von *A. F. O. Germann* eingehend untersucht sind. —

G. v. Hevesy, Freiburg i. Br.: *„Materietransport in festen Körpern."*

Während in Schmelzen der Materietransport kein für die einzelnen Komponenten spezifischer Vorgang ist — Ag-Ionen und Cl-Ionen bewegen sich in AgCl-Schmelzen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit —, ist der Materietransport in Kristallen ein hochspezifischer Vorgang, da ihm die Ablösung eines Gitterbestandteils aus dem Gitter vorangeht. Der Platzwechsel im Kristall stellt eine chemische Reaktion dar, bei der gleichartige Atome oder Ionen miteinander reagieren. Für die Platzwechselgeschwindigkeit ergibt sich demnach eine analoge Gleichung wie für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Diffusionsgeschwindigkeit im Kristall erweist sich als in bestimmter Weise abhängig von der Schmelztemperatur. Vergleicht man Substanzen von nicht allzu verschiedenem Schmelzpunkt, so erkennt man die Bedeutung der kristallchemischen Größen für die Platzwechselgeschwindigkeit. So ist z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Blei sehr groß, sie wird kleiner für Metalle, die dem Blei ähnlicher sind, wie z. B. Thallium und Zinn, und ist am kleinsten für die Selbstdiffusion von Blei in Blei. Ferner spielt die Korngröße eine Rolle; die Diffusion von Thorium in Wolfram ist in kleinen Körnern viel größer als in großen. Mechanische Störungen und Verunreinigungen begünstigen den Platzwechsel. Die zweidimensionale Diffusion an Oberflächen stellt einen Fall von Ausbreitungsdiffusion dar, im Gegensatz zu der oben behandelten dreidimensionalen Platzwechseldiffusion. Es gibt jedoch auch Fälle dreidimensionaler Ausbreitungsdiffusionen, z. B. Wasserstoff in Platin, Kohlenstoff in Eisen oder auch Gold in Blei. Einen besonderen Fall des Materietransportes in Legierungen stellt der unter der Wirkung

eines angelegten elektrischen Feldes dar, so wandert unter der Wirkung des elektrischen Stromes Gold in kompaktem Blei zur Anode, in Schmelzen dagegen zur Kathode. —

C. Tubandt, Halle: *„Elektrizitätsleitung und Diffusion in nichtmetallischen Festkörpern."*

Wie Überführungsmessungen zeigen, ist in vielen festen Elektrolyten die Beweglichkeit einer Ionenart vor der anderen so begünstigt, daß diese Elektrolyte entweder als reine Kationen- oder Anionenleiter (unipolare Leiter) erscheinen. Das ist z. B. der Fall für α-AgI, α-CuI, TlCl, TlBr, $PbCl_2$, Glas. Ihre elektrische Leitfähigkeit und die Diffusion folgen demselben einfachen exponentiellen Temperaturgesetz. In bipolaren Leitern sind beide Ionenarten am Stromtransport beteiligt. Zu dieser Gruppe gehören z. B. NaCl, KCl, KBr, KI, $PbCl_2$, PbI_2, Ag_2S, Ag_2Se. Die Abhängigkeit ihrer Leitfähigkeit von der Temperatur ist durch eine zweigliedrige Gleichung darzustellen, in der jede Ionenart ihren gesonderten Beitrag liefert. In unipolaren Leitern kann durch Erhöhung der Temperatur auch die Beweglichkeit der anderen Ionenart gesteigert werden, so daß sie zu bipolaren Leitern werden. Die elektrische Leitfähigkeit bipolarer Leiter wird durch Verunreinigungen stark beeinflußt. So besitzen die γ-Modifikationen der Cu(I)-Halogenide, wenn sie überschüssiges Halogen enthalten, rein metallische Leitfähigkeit, in reinem Zustand verhalten sie sich dagegen wie echte Elektrolyte. Ähnlich erklärt sich auch die hohe Leitfähigkeit der Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Selen und Tellur. Wie die Diffusionsuntersuchungen ergeben, haben α-Ag_2S, α-Ag_2Se und α-Ag_2Te ein ähnlich hohes elektrolytisches Leitvermögen wie die bestleitenden festen Elektrolyte, das jedoch durch eine viel stärkere Elektronenleitfähigkeit überlagert wird, was experimentell bestätigt werden konnte. Auch Störungen des Kristallbaus beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit. —

A. v. Hippel, Göttingen: *„Elektrizitätsleitung in festen Körpern bei hohen Feldstärken*[1]*)."*

Die Bewegungsgesetze von Ladungsträgern in festen Körpern lassen sich nur dann studieren, wenn man die Zahl der Ladungsträger beliebig verkleinern kann. Das ist nur in schlechten Leitern möglich. Vortr. hat untersucht, warum ein Isoliermaterial durch hohe Spannungen zerstört wird, und fand, daß der elektrische Durchschlag in festen Isolatoren ein Elektronenstoßprozeß ist. Als Versuchsmaterial dienten an Stelle technischer Isolatoren in erster Linie Kristalle mit einfachem Gitterbau, so daß alle auftretenden Erscheinungen auf die Lage der Atome bezogen werden konnten. Bei diesen Untersuchungen traten ganz neue Erscheinungen auf. Während bisher der mikroskopische Anblick eines elektrischen Durchschlags dem einer durch Schlag zertrümmerten Fensterscheibe ähnelte, traten in diesem Fall ganz charakteristische Durchschlagsbahnen auf. Jede Durchschlagsbahn beginnt im Steinsalz auf der Anodenseite längs der Flächendiagonale, geht jedoch, bevor die Kathode erreicht wird, in die Raumdiagonale über. Aus den Raumdiagonalen spalten sich Oktaederflächen ab und bilden vierseitige Pyramiden. Primär wird in jedem Fall die Flächendiagonale als Richtung kleinster Durchschlagsspannung bevorzugt. Die Bahnen sind nur durch Stoßionisation von Elektronen im Kristall zu erklären, sie zeigen direkt mikroskopisch den Weg, den eine Elektronenlawine genommen hat. — Bei einer bestimmten Feldstärke beginnt die im Kristallgitter bisher reibend gebremste Elektronenbewegung in eine mehr freifallend beschleunigte überzugehen. Dieser kritische Spannungsgradient bezeichnet die Durchbruchsfestigkeit eines Isolators, die exakt meßbar ist. Quantitative Bestimmungen ergaben, daß die tatsächlichen Materialfestigkeiten viel höher sind als die technisch gemessenen. An einzelnen Materialien wurden Feldstärken von 10^7 V/cm erreicht. —

P. Debye und Sack, Leipzig: *„Demonstration der Frequenzeffekte in Elektrolytlösungen."*

Daß bei hoher Frequenz die molekulare Leitfähigkeit mit der Konzentration steigt[2]), wird durch Versuche mit KCl und $MgSO_4$ in wasserhaltigem Glycerin demonstriert, wobei als Maß für die Leitfähigkeit die Steighöhe in Capillaren benutzt wurde. Zugleich ist der Einfluß der Wertigkeit erkennbar. Haben bei niederer Frequenz eine Lösung von KCl und $MgSO_4$ gleiche Leitfähigkeit, so hat die $MgSO_4$-Lösung bei hoher Frequenz eine viel größere Leitfähigkeit als die KCl-Lösung. —

H. Hartley, London: *„Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen."*

Vortr. berichtet über Leitfähigkeitsmessungen, die an anorganischen und organischen Salzen in Methanol, Alkohol, Aceton, Nitromethan und Nitrobenzol in einem besonders konstruierten Leitfähigkeitsgefäß ausgeführt worden sind. Diese systematischen Untersuchungen geben einen Überblick über den Gültigkeitsbereich der von *Debye*, *Hückel* und *Onsager* entwickelten Theorie der starken Elektrolyte. Sie zeigen, welchen Einfluß die Größe der Ionen und ihre Beweglichkeit auf die Leitfähigkeit haben. Vor allem aber lassen diese Untersuchungen den Einfluß der chemischen Natur des Lösungsmittels als auch der gelösten Stoffe erkennen. In hydroxyl-freien Lösungsmitteln verlaufen die Leitfähigkeitskurven vollkommen anders als in Wasser und Alkoholen. Das wird dadurch erklärt, daß OH-haltige Lösungsmittel sowohl zu kationischer als auch zu anionischer Bindung fähig sind, während OH-freie Lösungsmittel nur koordinative Bindungen mit Kationen eingehen können. Messungen der Überführungszahlen zeigen, daß bei den Alkalisalzen in allen Lösungsmitteln die Ionenbeweglichkeit von Li zu Cs steigt, während z. B. das Tetraäthylammonium-Ion in Nitromethan viel langsamer, in Wasser etwas langsamer, in Methanol etwas schneller und in Alkohol viel schneller wandert als das Ammonium-Ion. In jedem Lösungsmittel gibt es Elektrolyte, die sich gemäß der *Debye-Hückel-Onsager*schen Theorie verhalten. Die Abweichungen sind durch Ionenassoziation zu erklären. Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und Solvatation üben ebenfalls einen Einfluß aus. —

Einzelvorträge.

E. Lange und Th. Hesse, Erlangen: *„Experimenteller Nachweis von Überführungswärmen in elektrolytischen Peltier-Wärmen."* (Vorgetragen von E. Lange.)

Da die Überführungswärme — das ist die Wärmemenge, die nötig ist, um ein Ion von einer Stelle an eine andere zu transportieren — nicht direkt beobachtbar ist, war ihre Existenz bisher nicht einwandfrei bewiesen. Deshalb wurden an der AgCl-Elektrode elektrolytische Peltier-Wärmen neu gemessen, wobei als Fremdelektrolyt Lösungen von LiCl, KCl und HCl in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 molar verwendet wurden. Die so ermittelten Peltier-Wärmen zeigen eine erhebliche Abhängigkeit von der Natur des angewandten Elektrolyten. Die Unterschiede, die bei den Peltier-Wärmen bei Anwendung der drei genannten Elektrolyte gefunden wurden, sind nur durch das Auftreten von Überführungswärmen zu erklären. Die Überführungswärmen sind von der Konzentration praktisch unabhängig. —

E. Wilke, Heidelberg: *„Die molekulare Leitfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure in hohen Konzentrationen."*

Die Messung ergibt, daß Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie Salpetersäure im ganzen Bereich von etwa 0,1- bis 10-n jeweils bei einer und derselben Konzentration die gleiche molekulare Leitfähigkeit besitzen. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration ist streng linear mit der dritten Wurzel aus der Konzentration. —

J. J. Bikerman, Berlin-Grunewald: *„Elektrische Leitfähigkeit capillarer und kolloider Gebilde."*

Die Erkenntnis, daß die Beweglichkeit eines Ions durch alle anderen Ionen der Lösung mitbedingt wird, spielte in der Capillarchemie seit langem eine wichtige Rolle, denn in kolloiden Lösungen ist der Einfluß der interionischen Kräfte auf die Ionenbeweglichkeit viel ausgeprägter als in echten Lösungen. Das wird an den beiden Beispielen der Kataphorese und der Oberflächenleitfähigkeit gezeigt. Es werden die Unterschiede betont, die zwischen der Kataphorese und der Ionenwanderung bestehen. Während man in der Elektrolyttheorie die Ionen als Punktladungen ansieht, muß bei Kolloidionen ihre stoffliche Beschaffenheit berücksichtigt werden, vor allem ihr elektrisches Leitvermögen. Die meisten typischen Sole sind im Sinne der Elektrolyttheorie höchst konzentriert; sie sind ferner gemischte Elektrolytlösungen. Ein wichtiges Kennzeichen der Kolloidionen ist die Leichtigkeit, mit der sie ihre Ladung ändern. —

[1]) Vgl. a. diese Ztschr. 45, 523 [1932].

[2]) Vgl. S. 447 (Referat Debye).

E. Ryschkewitsch, Frankfurt: *„Elektrolytische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salzgemische."*

Vortr. berichtet über Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit, die an Salzschmelzen einiger Alkalichloride und -fluoride, an Calciumchlorid und Natriumcarbonat in verschiedenen binären Gemischen im Physikalisch-chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt ausgeführt worden sind. Ferner sind noch Messungen an geschmolzenem LiCl, LiF und an technischem Natriumcyanid gemacht worden. Die Meßmethode bestand darin, daß der elektrische Widerstand einer sehr engen und relativ langen Flüssigkeitssäule in einer Quarzcapillaren unter Anwendung der üblichen Wheatstoneschen Meßanordnung bestimmt wurde. Bei den Schmelzen, die Quarz angreifen, wie z. B. fluorhaltigen, wurde der als Leitfähigkeitsgefäß dienende Platintiegel als die eine und ein in die Schmelze tauchendes Platinblech als die andere Elektrode benutzt. Es ergab sich, daß die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Gemische sich nach der einfachen Mischungsregel aus den spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten bei gleicher Temperatur berechnen läßt. Das zeigt, daß sowohl die reinen Salze als auch ihre Gemische in den Schmelzen vollständig dissoziiert sind. Der den elektrischen Strom am besten leitende Elektrolyt ist Lithiumfluorid. Es hat bei etwa 900° eine spezifische Leitfähigkeit von etwa 20. —

W. Seith, Freiburg: *„Die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Selbstdiffusion in Kristallen von der kristallographischen Richtung."*

Der elektrolytische Stromtransport in festen Kristallen kann entweder nur durch die Kationen oder nur durch die Anionen oder durch beide bewerkstelligt werden. Bei einer früheren Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit gepreßter Pastillen von festem Bleijodid zeigte sich, daß bei Temperaturen über 280° beide Ionenarten an der Stromleitung teilnehmen. Beim Pressen der Pastillen richten sich die hexagonalen Bleijodidkristalle meist so, daß die c-Achse mit der Preßrichtung zusammenfällt. Um die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit und des Materietransportes von der kristallographischen Richtung zu untersuchen, wurden nun an gepreßten Würfeln Messungen parallel und senkrecht zur Preßrichtung vorgenommen. Ferner wurden analoge Messungen an Einkristallen gemacht. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit in der Richtung der Hauptspaltebene größer ist als in der Richtung der c-Achse. Diese Meßergebnisse wurden mit Selbstdiffusionswerten, die am gleichen Material gewonnen waren, verglichen und zum Kristallbau in Beziehung gebracht. In der Richtung der c-Achse wird die Leitung hauptsächlich durch die Bleiionen, senkrecht dazu größtenteils durch die Jodionen bewerkstelligt. Außerdem wurde festgestellt, daß die Diffusionskonstanten des Wismuts, parallel und senkrecht zur Hauptspaltebene gemessen, verschieden sind. —

Carl Wagner, Jena: *„Fehlordnungserscheinungen in kristallisierten polaren Verbindungen als Grundlage für Elektronen- und Ionenleitung."*

In kristallisierten Verbindungen erfolgt die elektrische Leitung teils durch Elektronen (metallische Leitung), teils durch Ionen (elektrolytische Leitung). Vorwiegend durch Elektronen erfolgt die Leitung in den Oxyden. Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde ist in der verschiedensten Weise vom Sauerstoffdruck der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bei ZnO und CdO sinkt die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck, bei Cu_2O und NiO wächst die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck, und bei CuO ist sie praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck. Das wird vom Vortr. folgendermaßen erklärt: ZnO und CdO sind bei kleinen Sauerstoffdrucken teilweise in Sauerstoff und eine feste Phase mit Überschuß an Metall dissoziiert. Die Metallatome sind in Kationen und leitende Elektronen dissoziiert. Mit steigendem Sauerstoffdruck sinkt der Überschuß an Metall, damit die Elektronenkonzentration und somit die Leitfähigkeit. Cu_2O und NiO können dagegen überschüssigen Sauerstoff aufnehmen, dieser entnimmt von einem normalen Gitterion ein Elektron, wobei Elektronendefektstellen entstehen, die durch ihr Bestreben, den Nachbarionen Elektronen zu entreißen, die Leitfähigkeit erhöhen. Im CuO sind freie Elektronen und Elektronendefektstellen in äquivalenter Konzentration anzunehmen. Gleiche Betrachtungen über Fehlordnungen erklären auch die Leitfähigkeit in reinen Ionenleitern. Hier können einzelne Ionen ihre Plätze unter Ausbildung von Leerstellen verlassen und Zwischengitterplätze einnehmen. Auf diese Weise vollzieht sich die reine Ionenleitung. —

K. Schwarz, Wien: *„Materietransport und Stromdurchgang in flüssigen Legierungen."*

Flüssige Legierungen leiten den Strom fast ausschließlich durch Elektronen. Daneben kann aber ein sehr geringer Materietransport durch direkte Bestimmung der Überführungszahl durch Elektrolyse und Analyse im Kathoden- und Anodenraum festgestellt werden. Die Schmelze einer binären Legierung besteht aus den Ionen der beiden Metallkomponenten und den Elektronen. Im elektrischen Feld bewegen sich die beiden Ionenarten relativ gegeneinander, und zwar wandert die Komponente mit der größeren Ladungsdichte zur Kathode. Diese Vorstellungen werden durch Untersuchungen an flüssigen Amalgamen gestützt. Dabei zeigt sich, daß in den Lösungen etwa vorhandenen Verbindungen (z. B. Natriumamalgam) in der *Kremann*schen Spannungsreihe ein eigener Platz zuzuweisen ist. —

W. Herold, Kiel: *„Halbacetal- und Hydratbildung der Carbonyl- und Carboxylderivate."*

Untersuchungen des Vortr. ergaben, daß die Ultraviolettabsorption der CO-Derivate bei um so längeren Wellen beginnt, je positiver der elektrische Charakter der Substituenten am CO ist, und daß bei gleichem sterischen Einbau der CO-Gruppe der Grad der Halbacetal- bzw. Hydratbildung im allgemeinen ebenfalls parallel diesem positiven Charakter geht. Diese Regel zeigt sich bei Veresterungen, Verseifungen und Farbunterschieden beim Lösen von CO-Derivaten in Äther und Hexan einerseits und in OH-haltigen Lösungsmitteln andererseits weitgehend bestätigt. Ferner ergibt sich, daß alicyclische Ketone mit geringer Zahl der Ring-C-Atome besser reagieren als aliphatische Ketone. Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Grad und die Geschwindigkeit der Bildung eines Halbacetals wird an der Reaktion: Chloral + Äthanol = Chloräthylalkoholat bei 21° untersucht. Es resultiert, daß die Lage des Gleichgewichts unabhängig vom Lösungsmittel ist, daß aber die Geschwindigkeit stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Sie ist am größten in einem nicht polaren, schwer polarisierbaren, kleiner in einem nicht polaren aber leicht polarisierbaren und am kleinsten in einem polaren Lösungsmittel. Diese Unterschiede werden durch die Annahme, daß in polaren Lösungsmitteln die Moleküle der Reaktionspartner von einer schützenden Wolke von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind, gedeutet. —

G. Herzberg und R. Kölsch, Darmstadt: *„Die Ultraviolettabsorption der Aminogruppe ($-NH_2$) und anderer Gruppen in einfachen Molekülen im Gaszustand."*

Methylamin, Äthylamin und Propylamin zeigen im Gaszustand eine charakteristische Bandenabsorption zwischen 2500 und 2100 Å, die der von Ammoniak, die bei 2250 Å beginnt, auffallend ähnlich ist. Dimethylamin, Trimethylamin und Diäthylamin zeigen im gleichen Spektralgebiet wie die primären Amine eine Absorption von ähnlicher Intensität, doch sind diese Banden sehr diffus, so daß sie fast ein kontinuierliches Spektrum ergeben. Auch eine Untersuchung von Anilin im Gaszustand ergab außer der bereits bekannten Absorption bei 2800 Å, die dem Benzolkern angehört, eine weitere bei 2340 Å, die das Benzol nicht hat, die also der NH_2-Gruppe zuzuschreiben ist. Sie ist allerdings nahezu kontinuierlich. Außer dem Nachweis der charakteristischen Absorption der NH_2-Gruppe gelang auch der der CH_3-Gruppe. Aceton und Acetaldehyd zeigen im äußersten Ultraviolett sowohl die CO-Absorption als auch die CH_3-Absorption. Ein Versuch beim Formamid, die Absorption der CO-Gruppe und die der NH_2-Gruppe nachzuweisen, gelang nicht. Daraus kann man wohl schließen, daß dem Formamid nicht die Strukturformel $O{=}C\begin{smallmatrix}NH_2\\H\end{smallmatrix}$ zukommt, worauf auch schon chemische Erfahrungen gedeutet haben. —

E. Pietsch, Berlin: *„Bildung von Metallhydriden durch atomaren Wasserstoff."* (Unter Mitarbeit von F. Seuferling, W. Roman, H. Lehl.)

In einem S-förmigen *Wood*schen Entladungsrohr wird atomarer Wasserstoff erzeugt und an der elektrodenfernsten Stelle

durch ein weites Glasrohr, das in den Versuchskolben führt, abgenommen. Durch Einwirkung des atomaren Wasserstoffs auf Metalle, die in Form von Folien, Pulver oder Dampf angewandt wurden, gelang es, Hydride zu erhalten, und zwar von Silber, Kupfer, Gold, Beryllium, Gallium, Indium, Tantal, Blei und Thallium. Die Hydride der ersten sieben Elemente sind salzartig, sie geben die für die Ionen dieser Elemente bekannten Reaktionen. Bei den Versuchen mit Metallfolien ist die Einwirkungsmöglichkeit des atomaren Wasserstoffs nur beschränkt, die Folien überziehen sich mit einer dünnen Hydridschicht. An Hydrid wesentlich reichere Produkte wurden bei der Hydrierung von Pulvern erhalten, aber zu vollständiger Hydrierung führt auch diese Methode nicht. Darum ist neuerdings die Methode auf Metalldämpfe erweitert worden, und zwar ist diese Methode bisher besonders beim Indium angewandt worden. Näher untersucht wurden Silberhydrid und Tantalhydrid. Für die Bildung des Silberhydrids erweist sich eine Temperatur von 250 bis 350° als am günstigsten. Die erhaltenen Präparate sind an der Luft und im Tageslicht beständige rein weiße Salze. Mit Wasser wird Silberhydroxyd gebildet und Lackmuspapier gebläut. Die Wasserstoffdissoziationsdrucke des Silber- und Tantalhydrids wurden gemessen. Bei Anwendung der *Nernst*schen Näherungsgleichung ergab sich unter Zugrundelegung der Formel AgH eine Dissoziationswärme von etwa 17 kcal, analog für TaH_5 etwa 66 kcal. Indiumhydrid ist gelblichgrau auf metallischer Grundlage, in der Dampfphase dargestelltes Indiumhydrid ist grauweiß. Bei der Reaktion von Indiumdampf mit H-Atomen trat bei 120 bis 130° plötzlich ein blaues Leuchten auf, das an der Wand am intensivsten war. Beim Ausschalten der Entladung verschwand das Leuchten, es ist also an die Gegenwart von H-Atomen gebunden. Aus dem Auftreten der blauen Indiumlinie ist zu schließen, daß die Leuchtreaktion in homogener Phase nach dem Schema $In + H + H = In\ (angeregt) + H_2$ erfolgt. Die bevorzugte Hydridbildung durch atomaren Wasserstoff scheint also ihre Ursache in der hohen Energie zu haben, die bei der Rekombination der H-Atome frei wird und zur Anregung des Metallatoms verwendet werden kann, wodurch eine Erleichterung für den nächsten Schritt, die Hydridbildung, geschaffen wird. — Die Hydride von Thallium und Blei sind gasförmig. Wolfram gab unter den angewandten Bedingungen kein Hydrid. — Zum Nachweis von Indium und Gallium in geringer Konzentration wurde eine besondere Methode ausgearbeitet. Mit alkalischer Chinalizarinlösung gelingt es, 30 γ Indium bzw. 860 γ Gallium pro cm^3, bei Zusatz von NH_4-Ionen sogar 0,07 γ In bzw. 0,1 γ Ga eindeutig nachzuweisen. Die Methode gestattet ferner die Ermittlung dieser Ionen auch in Gegenwart hoher Zn- und Al-Konzentrationen, die durch Zusatz von Ammoniumacetat bzw. Aminen in Lösung gehalten werden können. —

G. M. Schwab und H. Frieß, München: „*Versuche mit atomarem Chlor.*" (Vorgetragen von G. M. Schwab.)

Die zur Darstellung von atomarem Chlor benutzte Anordnung entspricht im wesentlichen der zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff verwendeten. Das *Wood*sche Entladungsrohr bestand in diesem Fall aus Quarz und wurde durch zwei wassergekühlte Eisenelektroden mit Wechselstrom betrieben. Chlor strömte unter einem Druck von etwa 1 mm durch die Röhre und trat in der Mitte des Rohres aus. Bei der Entladung bildete sich ein blaues Leuchten aus. Die spektroskopische Untersuchung ergab, daß die blauen Linien identisch sind mit den Bogenlinien des Chlors; nebenbei auftretende rote Linien sind noch nicht zu identifizieren. Silber, Platin und Kupfer laufen in dem atomaren Chlor an. Zum Nachweis freier Atome diente ein im Ableitungsrohr verschiebbares Kupfer-Konstantan-Thermoelement, an dem die Rekombinationswärme gemessen wurde. Aus der Abklingung längs des Rohres ergibt sich, daß die Rekombination nur an der Gefäßwand vor sich geht, und zwar führt jeder 12. bis 25. Stoß auf die Wand zur Rekombination. Durch Beimischung von Methan wird die Röhre hinsichtlich ihrer Aktivität bei der Rekombination vergiftet, so daß dann nur bei jedem 75. Stoß Rekombination stattfindet. Zinn vernichtet die Aktivität des Gases vollständig. Mit einem Mikrocalorimeter, dessen Vorderseite durch die Rekombinationswärme und dessen Rückseite zur Eichung elektrisch geheizt werden konnte, wurde die Atomkonzentration bestimmt. Maximal wurde bisher eine Atomkonzentration von 40% erreicht. Wird die Entladung ausgeschaltet, so verschwinden die Atome momentan. Bei den Reaktionen der Chloratome mit Gasen verschwinden die Chloratome in Kettenreaktionen am schnellsten. Die Reaktion mit CO vollzieht sich nach dem Schema $CO + Cl = COCl$, $COCl + Cl = CO + Cl_2$. Bei der Einwirkung von Chloratomen auf Chloroform entsteht Hexachloräthan. —

H. Cordes und P. W. Schenk, Frankfurt: „*Schwefelmonoxyd.*" (Vorgetragen von P. W. Schenk.)

Schwefelmonoxyd entsteht bei der Einwirkung einer elektrischen Entladung auf Schwefeldioxyd bei kleinen Drucken. Die Ausbeute an SO läßt sich von 10 auf 40% steigern, wenn man dem Schwefeldioxyd Schwefeldampf zusetzt. Schwefelmonoxyd ist bei Zimmertemperatur ein Gas. Es ist in trockenen Gefäßen zwei Tage lang beständig. Bei höherer Temperatur zerfällt es sehr schnell nach der Gleichung $2\,SO = S + SO_2$. Es hat im Ultraviolett ein Absorptionsspektrum zwischen 2500 und 3400 Å, mit dessen Hilfe es bis zu sehr kleinen Drucken herab nachgewiesen werden kann. Mit Sauerstoff reagiert SO bei Zimmertemperatur nicht, wohl aber unter dem Einfluß eines elektrischen Funkens. Mit Kupfer und Quecksilber findet eine lebhafte Reaktion statt. Da SO nicht mit Gummi reagiert, läßt es sich mit Hilfe einer Fußballblase, die in einem Kolben, mit Luft aufgeblasen, das Quecksilber einer *Geißler*schen Luftpumpe vertritt, bis zu Drucken von etwa 40 mm komprimieren. Gegen Wasser ist SO sehr empfindlich. Mit Alkali gibt es Sulfoxylat. — Besonders bemerkenswert ist, daß SO bei der Reaktion zwischen Thionylchlorid und „molekularem" Silber entsteht. Findet die Reaktion bei 180° statt, so ist SO durch sein Absorptionsspektrum eindeutig nachweisbar. Bei 350° geht die Reaktion bereits mit beträchtlichen Ausbeuten vor sich. Auch bei der Reaktion von Schwefeldampf mit Sauerstoff bei 500° ließ sich SO spektral nachweisen. —

W. Biltz, Hannover, und W. Klemm, Danzig-Langfuhr: „*Die Unterteilung der Reihen der Übergangselemente.*" (Vorgetragen von W. Biltz.)

Wie *W. Klemm* für die seltenen Erden gezeigt hat, liegen relativ beständige Konfigurationen nicht nur dann vor, wenn die charakteristischen Untergruppen gar nicht oder voll mit Elektronen besetzt sind, sondern auch bei Halbbesetzung der Elektronenniveaus. Eine entsprechende Unterteilung läßt sich auch bei den anderen Reihen der Übergangselemente, bei den Reihen Ca → Zn, Sr → Cd, Ba → Hg vornehmen. Der atomphysikalische Effekt ist am stärksten in der Reihe $Ca^{++} \rightarrow Zn^{++}$ und wirkt sich sowohl physikalisch als auch chemisch und volumenchemisch aus. Der Halbbesetzung entspricht in dieser Reihe Mn^{++} mit 5 Elektronen im M-Niveau. Der Anstieg der Ionisationsspannung wird in dieser Reihe beim Mangan deutlich unterbrochen. Die Kurven der Molekularvolumina der Verbindungen der Elemente fallen von den Verbindungen des Calciums (0 Elektronen im M-Niveau) bis zu denen des Chroms ab, bei denen des Mangans liegt ein Maximum, darauf folgt wieder ein Abfall, bis die Kurven bei den Verbindungen des Nickels bzw. zweiwertigen Kupfers zu denen des Zinks wieder steigen. Da beim zweiwertigen Mangan nach beiden Seiten hin eine Volumenkontraktion stattfindet, spricht man in Analogie zur Lanthanidenkontraktion von der Manganidenkontraktion. Chemisch macht sich die Elektronensymmetrie darin bemerkbar, daß in der genannten Reihe die Verbindungen des Calciums, zweiwertigen Mangans und Zinks den stärksten salzartigen Charakter haben. So sind z. B. CaS, MnS und ZnS hell, während die Sulfide der übrigen Glieder dunkel gefärbt sind. CaS, MnS und ZnS haben salzartigen Charakter, die übrigen mehr metallischen. Auch im Kristallbau der Verbindungen unterscheiden sich diese drei Elemente von den anderen dieser Reihe. Ihr salzartiger Charakter prägt sich auch darin aus, daß z. B. die Sulfide, Selenide und Telluride die Kristallstruktur des NaCl haben, während sonst in dieser Reihe Nickelarsenidstruktur vorherrscht. —

K. Clusius, Göttingen: „*Über Umwandlungen in festen Gasen.*"

Eine Reihe von Umwandlungen, die besonders kondensierte Gase bei tiefen Temperaturen aufweisen, ist so zu erklären, daß die Gitterpartikeln mit steigender Temperatur immer stärker werdende Oscillationsbewegungen um ihren Schwerpunkt ausführen, die schließlich in eine Rotationsbewegung

umschlagen. Diese Art von Umwandlungen, die meist in einem sehr kleinen Temperaturbereich erfolgen, finden um so leichter statt, je symmetrischer der fragliche Gitterbestandteil und je kleiner der Energieunterschied zwischen Pendelschwingung und freier Drehbarkeit ist. Bei festen Gasen sind diese Bedingungen am besten erfüllt. Zur Auffindung solcher Umwandlungen eignet sich besonders die exakte Messung der spezifischen Wärme. Derartige Messungen sind an Monosilan, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff ausgeführt worden. Bei SiH_4 wurde am Schmelzpunkt 88,6° absol. eine Wärmetönung von 159,9 cal/Mol, beim Umwandlungspunkt 63,4° absol. eine Wärmetönung von 147,6 cal/Mol gemessen. Bei H_2S wurden zwei Umwandlungspunkte bei 103,6° und 126,2° absol., bei denen Wärmetönungen von 362,1 bzw. 108,7 cal/Mol auftreten, gefunden. Der Schmelzpunkt von H_2S liegt bei 187,6° absol., die Schmelzwärme beträgt 568,3 cal/Mol. Fester Phosphorwasserstoff hat bei 30,3° und bei 88,5° absol. Umwandlungspunkte; die Umwandlungswärmen betragen 19,5 bzw. 114,3 cal/Mol. Von diesen neugefundenen Umwandlungen ist die beim SiH_4 mit Sicherheit eine Rotationsumwandlung. Bemerkenswert ist ferner, daß stark assoziierende Verbindungen, wie Wasser und Ammoniak, im festen Zustand keine Umwandlungen aufweisen. Während in festem HCl eine, in festem HBr und HJ mehrere Umwandlungen stattfinden, ist in festem Fluorwasserstoff keine Umwandlung nachgewiesen worden. —

O. Werner, Berlin-Dahlem: *„Über die Gasabgabe bearbeiteter Legierungen."*

Zu den bereits bekannten Anwendungsmöglichkeiten radioaktiver Untersuchungsmethoden in der Metallographie, der Materialprüfung mit Hilfe von γ-Strahlen[3]) und der Methode der Radiographie (radioaktive Elemente werden als Legierungsbestandteil eingebaut und durch Kontaktphotographien der geschliffenen Proben die Verteilung der radioaktiven Substanz in der Legierung besonders an den Korngrenzen sichtbar gemacht), kommt als dritte Methode die Verfolgung der Emanationsabgabe radiumhaltiger Legierungen als Indikator für den Zustand und die Zustandsänderungen der Legierung. Der Einfluß der Kaltverformung auf die Emanationsabgabe radiumhaltiger Ba-Zn-Legierungen wurde untersucht. Dabei ergab sich, daß bei der Temperatur der maximalen Geschwindigkeit der Erholung der Legierung von den Folgen der Verformung auch in der Emanationsabgabe ein Maximum auftritt, infolge einer bei dieser Temperatur erhöhten Beweglichkeit der Gitterbausteine. Man kann also die günstigste Erholungstemperatur aus dem Maximum der Emanationsabgabe ermitteln. Diese Methode besitzt noch weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Metallographie, z. B. bei der Untersuchung von Reaktionen im festen Zustand, der Entmischung von Phasen, der Vergütung von Legierungen. —

E. Raub, Gmünd: *„Der Einfluß von Fremdmetallen auf die potentiometrische Silbertitration."*

Zweck der Untersuchung war, zu prüfen, ob die potentiometrische Silbertitration in der praktischen Silberprobe anwendbar ist, da die zur Zeit üblichen Methoden umständlich und zeitraubend oder in ihrer Verwendungsmöglichkeit beschränkt sind. Die Versuche ergaben, daß Platinmetalle stören, weil sie die Indikatorelektrode angreifen. Das Potential wird zwar nicht merklich verschoben, aber der Potentialsprung erfolgt nicht scharf oder er tritt — namentlich bei langsamer Titration — zu spät ein. Geringe Mengen Pt stören bei schneller Titration nicht. Bei Titration mit CNS′ zeigten sich merkwürdige Störungen bei Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$. Die Potentialkurve verläuft zwar bis zum Sprung normal, der Sprung tritt auch noch an der richtigen Stelle auf, aber bei weiterer Zugabe von CNS′ wird das Potential wieder edler. Die Ursache hierfür ist die Reaktion des Kupferrhodanids mit der Silberelektrode nach der Gleichung $Ag + Cu(CNS)_2 = AgCNS + CuCNS$. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beeinflußt die Titration mit Cl′, Br′ und CNS′ ziemlich stark. Die Ursache für die Störung ist die Reaktion des Fe mit der Indikatorelektrode: $Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot}$. Der Angriff auf die Elektrode kann durch Komplexbildung des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit Acetat oder durch seine Ausfällung mit NaF verhindert werden. Die anderen Metalle — außer den genannten wurden noch Pb, Bi, Cd, Sb, Sn, As, Ni, Co, Cr, Mn, Al, Zn, Be, Mg geprüft — rufen, auch wenn sie gegenüber dem Silber stark überwiegen, keine merkliche Störung hervor. —

[3]) Vgl. *N. Riehl*, diese Ztschr. 45, 500 [1932].

H. W. Kohlschütter, Freiburg i. Br.: *„Anwendung der Wasserstoffperoxydzersetzung bei der Untersuchung kompakt-disperser Stoffe."*

Bei verschiedenartigen präparativen Arbeiten werden immer mehr Fälle bekannt, in denen an sich unbeständige feste Stoffe dadurch stabilisiert sind, daß sie sich im Raum von festen Ausgangsstoffen bildeten. Die Ursachen dieser Effekte sind z. T. in gegenseitigen Beziehungen molekularer, kolloider und mikroskopischer Strukturelemente zu suchen. Für die Aufklärung derselben haben katalytische Versuche wesentliche Bedeutung. Dabei ist es zunächst wichtig, in den einzelnen heterogenen Systemen die Wirkungen äußerer und innerer Phasengrenzen oder gröberer und feinerer Strukturelemente zu trennen. Diese Möglichkeit besteht in einem vehältnismäßig hohen Grad bei streng pseudomorphem Eisen(III)-hydroxyd, das nach folgender Reaktion aus wasserfreiem Eisen(III)-sulfat entsteht:

$$\underset{\text{kristallisiert}}{[Fe_2(SO_4)_3]} + \underset{\text{gelöst}}{6NH_4OH} \rightarrow \underset{\text{pseudomorph}}{[Fe_2O_3 \cdot xH_2O]} + \underset{\text{gelöst}}{3(NH_4)_2SO_4}$$

Vortr. benutzt diesen Körper als Modellsubstanz und prüft, welchen Einflüssen die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an ihr unterliegt. Die Substanz ist dadurch ausgezeichnet, daß sie eine stabile, durch die Darstellungsreaktion definierbare Korngröße von günstiger mikroskopischer Dimension besitzt und gleichzeitig hohe innere Dispersität aufweist; sie ist ein typisches Beispiel für die in der Literatur als „kompakt-dispers" bezeichneten Stoffe. Die Messung der „Katalyse-Reaktion" muß im speziellen Fall volumetrisch, unter Beachtung präparativer, analytischer und apparativer Voraussetzungen geschehen. Verfolgt werden die Reproduzierbarkeit der katalytischen Wirksamkeit eines und desselben Präparates im Zusammenhang mit seinem Wässerungsgleichgewicht in gesättigtem Wasserdampf, die Wirkung der Entwässerung, thermischen Vorbehandlung, spontanen Alterung im Vakuum und unter Wasser, der mechanischen und chemischen Auflockerung. Es zeigt sich, daß das betrachtete pseudomorphe Eisen(III)-hydroxyd Eigenschaften besitzt, die an einem z. B. aus Eisensalzlösungen gefällten Eisen(III)-hydroxyd fehlen und eine Folge besonderer, über molekulare Dimensionen hinausreichender Strukturverhältnisse sind. —

R. Fricke, Greifswald: *„Periodische Fällungen in nichtkolloiden Medien."* (Nach Versuchen zusammen mit J. Lüke und K. Meyring.)

Läßt man Salpetersäure in mit Bariumnitratlösung beschickte Capillaren eindiffundieren, so erhält man nach einer Anfangsfällung von Bariumnitrat abwechselnd fällungsfreie Intervalle und Bariumnitratkristalle, ein Phänomen, das den bekannten *Liesegang*schen Ringen in Kolloiden entspricht. Derartige Fällungssysteme wurden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in engen Glasröhrchen hergestellt. Dann wurden die Röhrchen in kleine Stücke zerschnitten und in den einzelnen Stücken Barium und Salpetersäure mikroanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß jeweils hinter der letzten Fällung ein an $Ba(NO_3)_2$ für die dort herrschenden HNO_3-Konzentrationen übersättigtes Gebiet liegt, welches, von der Fällung aus beginnend, weiter in das Röhrchen hinein ein Maximum durchläuft und schließlich da, wo noch keine HNO_3 hindiffundiert ist, unter den Sättigungswert auf etwa die Anfangskonzentration absinkt. Die Ausbildung dieser ein Maximum durchlaufenden Übersättigungsgebiete und die Verschiebung und Erhöhung der Maxima mit der Zeit ist eine notwendige Folge der zugrunde liegenden ganz normalen Diffusionsprozesse. Die Intervalle zwischen den Fällungen werden mit fortschreitendem Prozeß größer, weil das Auffüllen mit HNO_3 zu der für eine Fällung erforderlichen Übersättigung in jedem neuen Fall nach den Diffusionsgesetzen längere Zeit erfordert, so daß jeweils vor Eintritt der neuen Fällung mehr Ba^{++} aus dem hinter der letzten Fällung gelegenen Stück zu dieser zurückdiffundieren kann, was wieder ein stärkeres Eindiffundieren von HNO_3 notwendig macht. Bereits entstandene Fällungen wachsen solange weiter, als sich die Salpetersäurekonzentration noch erhöht. —

R. Suhrmann, Breslau: *„Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Beeinflussung des Wassers durch H- und OH-Ionen in hochkonzentrierten Säuren und Laugen."*

Bei dem Einfluß von Salzen auf das Absorptionsspektrum des Wassers im Ultrarot ist der Depolymerisationseffekt (beruhend auf der Dissoziation der hochpolymeren Wassermolekeln und die Ausrichtung der einzelnen Wassermolekeln im elektrischen Feld der Ionen) und der Hydratationseffekt zu unterscheiden. Der Depolymerisationseffekt äußert sich in einer wesentlichen Verschärfung der Wasserbanden bei 0,98, 1,20 und 1,96 μ, der Hydratationseffekt in einer geringen Verschiebung der Banden nach längeren Wellen. Eine prinzipiell andere Veränderung erleiden die Wasserbanden unter dem Einfluß von H- und OH-Ionen. 5,50molare und 2,75molare Salzsäurelösungen sowie 2,80molare und 1,40molare Schwefelsäurelösungen verändern das Wasserspektrum vollkommen gleichartig. Die Banden bei 0,98, 1,20 und 1,96 μ werden etwas, die bei 1,45 μ wird stark geschwächt und die Absorption auf der langwelligen Seite der Banden stark erhöht. Diese Erscheinung ist auf die Bindung der Wassermolekeln durch die H-Ionen zurückzuführen. Die Zahl der gebundenen Wassermolekeln in Salzsäure wird zu 1 H_2O pro 1 H-Ion berechnet. Aus den Absorptionskurven des reinen Wassers und denen des Wassers in den Salzsäurelösungen ergeben sich die gleichen Hydroxonium-Absorptionskurven für beide Salzsäurelösungen. Aus dem H_3O^+-Spektrum ist zu ersehen- daß die H-Ionen nicht fest mit den Wassermolekeln verbunden sind, sondern daß sie sich in einem dauernden Platzwechsel befinden. Für 2,8molare Schwefelsäure berechnen sich 4,4 Mol Hydroxonium pro Liter, für 1,4molare 2,3 Mol Hydroxonium pro Liter. Die Absorptionskurven des Wassers in Kalilauge sind ähnlich denen in Säuren. Die Berechnung ergibt hier etwa 2 Wassermolekeln pro OH'-Ion. —

O. Heusler, Marburg: *„Gitterstruktur und Ferromagnetismus der Mn-Al-Cu-Legierungen. 2. Teil: Magnetische und elektrische Untersuchungen."*

Fr. Heusler hatte gefunden, daß nicht nur Eisen, Nickel und Kobalt ferromagnetisch sind, sondern daß es auch manganhaltige Legierungen gibt, die einen beträchtlichen Ferromagnetismus aufweisen. Die röntgenographische Untersuchung ferromagnetischer Mn-Al-Cu-Legierungen durch den Vortr. ergab, daß diese Legierungen durch eine ternäre Überstruktur vom Typus Cu_2MnAl ausgezeichnet sind, die bei frisch abgeschreckten Legierungen durch eine gewisse Fehlordnung gestört ist, mit zunehmender Alterung jedoch immer besser geordnet wird. Die magnetische und elektrische Untersuchung ergab nun in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund ein Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Zusammensetzung Cu_2MnAl. Legierungen dieser Zusammensetzung haben auch den höchsten *Curie*-Punkt und die höchste elektrische Leitfähigkeit. Als Träger des Ferromagnetismus werden die Manganatome angesehen, während dem Kupfer und dem Aluminium nur die Rolle einer Füllmasse zugeschrieben wird. Diese Auffassung steht mit der Ersetzbarkeit von Cu und Al durch andere Metalle im Einklang, Al kann z. B. durch Sn ersetzt werden. —

P. Günther (mit H. Tittel), Berlin: *„Die Bildung von Silber in der photographischen Schicht unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen."* (Vorgetragen von P. Günther.)

Die bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge 0,245—1,54 Å auf die photographische Schicht erzielte Quantenausbeute, d. i. die Zahl der pro eingestrahltes Röntgenlichtquant gebildeten Silberatome, wurde bestimmt. Die Quantenausbeute erwies sich als stark abhängig von der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlen. Für die chemische Wirkung in der photographischen Schicht ist nur derjenige Bruchteil der Röntgenstrahlenenergie wirksam, der in kinetische Energie sekundärer Elektronen verwandelt wird. Auch von dieser Energie werden aber nur etwa 5—20% zur Lösung der chemischen Bindung, d. h. zur Erzeugung von Silberatomen ausgenutzt. Beim *Laue*-Film der I. G. müssen zur Abscheidung eines Grammatoms Silber etwa 1200 kcal in die kinetische Energie von Sekundärelektronen verwandelt werden. — Bei den Versuchen mit dem *Laue*-Film wurde die charakteristische Strahlung verschiedener Antikathoden durch Filterung weitgehend monochromatisiert. Es gelang, in 40—100 Milliamperestunden eine Silberabscheidung von $2—4 \cdot 10^{-5}$ g zu erhalten, die elektrometrisch titriert wurde. Die Intensität der Röntgenstrahlen wurde ionometrisch bestimmt. —

K. Fischbeck, Tübingen: *„Farbaufnahme und Farbgleichgewicht mit Cellophan."*

Cellophan verhält sich färberisch genau wie Kunstseide. Es ist zur Untersuchung der Farbaufnahme viel besser geeignet als Kunstseide, weil man unmittelbar photometrieren kann. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme von vorgequollenen, glycerinfreien Cellophanfolien nicht durch den Adsorptionsvorgang, sondern durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird. Das Farbgleichgewicht kann durch die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme gut interpretiert werden. Die Farbstoffaufnahme erweist sich als von der Temperatur unabhängig. Die Versuche sind mit substantiven Farbstoffen, wie Siriusblau, Kristallviolett und Fuchsin, ausgeführt worden. Beim Eindringen von 1 Mol Fuchsin aus der Lösung in die Folie werden 5,7 kcal frei.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 16. Juni 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. von Laue.

K. Philipp: *„Über das positive Elektron"* (nach Arbeiten von Anderson, Blackett und Meitner und Philipp).

Ein positives Elektron ist ein Teilchen, dessen Masse und dessen Größe der Ladung denen des negativen Elektrons gleich sind, dessen Ladung jedoch positiv ist. Solche Teilchen wurden zum erstenmal von *C. D. Anderson*[1]) bei der Untersuchung der Energieverteilung der Höhenstrahlung in der Wilson-Kammer beobachtet. Befindet sich die Kammer in einem starken Magnetfeld, so werden die von der Höhenstrahlung erzeugten geladenen Teilchen derart abgelenkt, daß ihre Bahnen gekrümmt verlaufen. Aus dem Krümmungsradius läßt sich die Energie der Teilchen berechnen. Die Aufnahmen zeigten nun Bahnen, die in einander entgegengesetzter Richtung gekrümmt waren, die also teils von positiv, teils von negativ geladenen Teilchen herrührten. Die negativen Teilchen waren Elektronen. Die spezifische Ionisation durch die positiven Teilchen war annähernd dieselbe wie durch die negativen. Wurde die Wilson-Kammer durch eine 6 mm dicke Bleiplatte in zwei Abschnitte geteilt, so wurden oberhalb und unterhalb der Platte Bahnen eines Teilchens beobachtet, die in derselben Richtung abgelenkt sind, aus deren Krümmungsradius sich jedoch ein Energieunterschied von einem Drittel ergibt. Das läßt sich nur so erklären, daß ein positives Teilchen kleiner Masse beim Durchgang durch die Bleiplatte ein Drittel seiner Energie verliert. Aus der Reichweite, die das Teilchen noch nach dem Durchgang durch die Bleiplatte hat, ergibt sich, daß seine Masse etwa die eines Elektrons sein muß. *Anderson* schlägt vor, in Analogie zum Neutron das positive Elektron *„Positron"* und das negative Elektron *„Negatron"* zu nennen. *Blackett* und *Occhialini*[2]) haben diese Versuche nach einer verbesserten Methode wiederholt und ebenfalls positiv und negativ gekrümmte Bahnen gefunden, und damit die Existenz des positiven Elektrons bestätigt. — *Meitner* und *Philipp*[3]) hatten auf ihren Aufnahmen der Neutronenstrahlung des Berylliums auch Bahnen von β-Strahlen beobachtet. Sie haben jetzt ihre Versuche wiederholt und auf die Kammer ein Magnetfeld einwirken lassen. Die Strahlenquelle, Po + Be, befand sich in einer Messinghülle in der Wilson-Kammer. Dabei ergaben sich ebenfalls Ablenkungen von positiven und negativen Teilchen von Elektronenmasse, die von Po allein nicht ausgelöst wurden. Als maximale Energie der Teilchen wurde 4×10^6 V gefunden. Unter den Teilchen, deren Energie größer als 1×10^6 V ist, befanden sich dreimal so viel negative Teilchen wie positive. Zu gleichen Ergebnissen kamen *Chadwick*, *Blackett* und *Occhialini*[4]).

---

[1]) *C. D. Anderson*, Physical Rev. (2) 41, 405 [1932]; Science 76, 238 [1932].

[2]) *P. M. S. Blackett*, *G. P. S. Occhialini*, Proceed. Roy. Soc., London (A) 139, 699 [1933].

[3]) *L. Meitner*, *K. Philipp*, Naturwiss. 20, 929 [1932]; 21, 286 [1933].

[4]) *J. Chadwick*, *P. M. S. Blackett*, *G. P. S. Occhialini*, Nature 131, 473 [1933].

Bei ihren Versuchen befand sich die Strahlenquelle, Po + Be, außerhalb der Wilson-Kammer. Im Innern der Kammer war eine Bleischicht von 2 mm Dicke angebracht, die der Wirkung der Strahlung des Berylliums (γ-Strahlen + Neutronen) ausgesetzt war. Auch diese Forscher fanden im Magnetfeld Bahnen positiver Teilchen, deren Energieverlust beim Durchgang durch eine Kupferfolie derselbe war wie der für negative Elektronen. Als maximale Energie ergab sich $3{,}3 \times 10^6$ V. Als Bahnen positiver Elektronen sind auch die von *Curie* und *Joliot*[5]) bei Neutronenversuchen gefundenen zu deuten, die entgegengesetzt gekrümmt waren wie die übrigen und für die es früher keine Erklärung gab. Die von den verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen lassen also keinen Zweifel an der Existenz positiver Elektronen. Zweifelhaft ist nur ihre Herkunft. Sie könnten sowohl durch Neutronen als auch durch die diese begleitenden γ-Strahlen durch Stoß auf das die Quelle umgebende Metall erzeugt worden sein. Wird die Neutronenstrahlenquelle durch ThC″, eine Quelle harter γ-Strahlen, ersetzt, so werden, wie *Meitner* und *Philipp*[6]) neuerdings gefunden haben, ebenfalls positive Elektronen ausgelöst. Auch Versuche von *Curie* und *Joliot*[7]) sprechen dafür, daß die γ-Strahlen die positiven Elektronen erzeugen, und zwar finden diese Forscher, daß um so weniger positive Elektronen erzeugt werden, je kleiner das Atomgewicht des Strahlers ist, so entstehen z. B. aus Aluminium weniger positive Elektronen als aus Blei. Durch die Untersuchungen von *Meitner* und *Philipp* ist jedenfalls eindeutig gezeigt, daß γ-Strahlen von $2{,}6 \times 10^6$ V Energie positive Elektronen zu erzeugen vermögen.

Anschließend daran skizziert *Dellbrück* die Theorie von *Dirac*[8]), der die Existenz von positiven Elektronen bereits vor drei Jahren vorausgesagt hat. In der relativistischen Quantentheorie hat die Wellengleichung für ein Elektron, das sich in einem elektromagnetischen Feld bewegt, außer den gewünschten Lösungen, für die die kinetische Energie des Elektrons positiv ist, auch die gleiche Anzahl unerwünschter Lösungen, für die die kinetische Energie des Elektrons negativ ist. Diese Zustände mit negativer Energie schienen keinen physikalischen Sinn zu haben. Nach *Dirac* ist diese Schwierigkeit der negativen Energiezustände nun folgendermaßen zu lösen: Die stabilsten Zustände eines Elektrons sind die mit negativer Energie. Alle Elektronen der Welt streben danach, unter Emission von Strahlung in diese Zustände überzugehen. Auf Grund des *Pauli*-Verbots darf sich jedoch in jedem dieser Zustände nur ein Elektron befinden. Es ist nun anzunehmen, daß alle Zustände negativer Energie besetzt sind. Dann hat ein Elektron mit positiver Energie sehr wenig Aussicht, auf einen Zustand mit negativer Energie zu fallen, alle seine Zustandsänderungen können sich nur auf solche mit positiver Energie beziehen, und es verhält sich so, wie wir es von Elektronen gewohnt sind. Ist die Verteilung der Elektronen in den negativen Energiezuständen vollkommen gleichmäßig, so sind diese von uns nicht beobachtbar, wir können nur die Abweichungen von der gleichmäßigen Verteilung bemerken. Wird nun aber etwa durch Stoß mit Hilfe von γ-Strahlen ein Elektron aus einem Zustand negativer Energie herausgehoben, wozu eine Energie von $2\ mc^2 = 1{,}02 \times 10^6$ V nötig ist, so verhält sich der jetzt leere Zustand, das „Loch", das von lauter besetzten Zuständen negativer Energie umgeben ist, so, als wäre es mit einem positiven Elektron besetzt und seine Umgebung leer. Nach *Dirac* stellen diese Löcher, die sich exakt als Bahnen beschreiben lassen, die positiven Elektronen dar. Die hier entwickelte Vorstellung hinsichtlich der Löcher hat ihre Analogie in den Röntgenniveaus. —

R. Schulze: *„Über den lichtelektrischen Effekt."*

Zur Entscheidung der Frage, ob der äußere lichtelektrische Effekt, der in der Abtrennung eines Elektrons bei Bestrahlung beruht, wesensgleich ist mit dem inneren lichtelektrischen Effekt, der sich in einer Erhöhung der Leitfähigkeit bei Bestrahlung äußert, wurde versucht, den äußeren lichtelektrischen Effekt gleichfalls an Isolatoren festzustellen, an denen man bisher nur den inneren lichtelektrischen Effekt beobachtet hatte. Der positive Ausgang dieser Versuche spricht dafür, daß der äußere Effekt nicht an das Vorhandensein freier Leitungselektronen, sondern an die atomare Struktur der Materie geknüpft ist. Umgekehrt gelang es, auch den inneren Effekt an Metallen, an denen bisher nur der äußere Effekt nachgewiesen worden war, aufzufinden. Dem stand die Schwierigkeit entgegen, an den Enden eines Metalles ein Potential aufrechtzuerhalten. Die Versuche wurden infolgedessen an äußerst dünnen Metallschichten durchgeführt, die einen erheblichen Ohmschen Widerstand zeigen. Beide Effekte wurden also als unabhängig von der Gegenwart von Leitungselektronen und abhängig von der atomaren Struktur des Materials erkannt. Der lichtelektrische Effekt ist an Ionisierungsvorgänge geknüpft — es liegt eine gewisse Parallelität zwischen Ionisierungspotential der Elemente und ihrem lichtelektrischen Verhalten vor — und ordnet sich somit in den Kreis der übrigen lichtelektrischen Vorgänge ein. Das Maximum des lichtelektrischen Effekts liegt bei einer Schichtdicke von etwa 10 μ. Die freie Weglänge des lichtelektrischen Effekts beträgt 3 mμ.

[5]) *I. Curie, F. Joliot*, Journ. Physique 4, 21 [1933].

[6]) *L. Meitner, K. Philipp*, Naturwiss. 21, 468 [1933].

[7]) *I. Curie, F. Joliot*, Compt. rend. Acad. Sciences 196, 1105, 1581 [1933].

[8]) *P. A. M. Dirac*, Proceed. Roy. Soc., London (A) 126, 360 [1929/30].

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

15. Mai 1933.

Prof. Dr. K. Heß, Berlin-Dahlem: *„Über den Mechanismus der Quellungs- und Lösungsvorgänge bei Cellulose und Stärke und seine Bedeutung für Konstitutionsfragen."* (Mit Filmvorführung.)

Für die Beurteilung der Grundlagen zur Konstitutionsermittlung von Cellulose ist die Kenntnis der Vorgänge bei der Quellung und Lösung wesentlich. Schwierigkeiten entstehen dadurch, daß fast alle Erscheinungen komplex sind und sich verschiedene Einzelvorgänge überlagern. Vortr. erörtert drei Hauptpunkte:

I. Ein wesentlicher Vorgang bei der Quellung und Lösung von Cellulose und Cellulosederivaten ist eine typische chemische Reaktion zwischen Quellmittel und Substrat. Eine charakteristische Eigenschaft der Cellulose ist ihre Fähigkeit, im heterogenen System rasch durchzureagieren. Die daraus früher gezogene Folgerung, daß es sich um eine „quasihomogene" Reaktion handelt, trifft jedoch nicht zu, wie die röntgenographische Untersuchung partiell acylierter Fasern ergab[1]); die Reaktion verläuft vielmehr micellar-heterogen. Wegen dieser Reaktionsweise der Cellulose handelt es sich auch nicht um die Bildung stöchiometrischer Verbindungen, wenn eine Reaktion aus irgendeinem Grunde vor der vollständigen Umsetzung zum Stillstand kommt, und es ist nicht möglich, durch Bestimmung des Oxydationswertes („Jodzahl" usw.) auf die Kettenlänge zu schließen[2]). Ganz ähnliche Verhältnisse liegen auch in kolloid-dispersen Systemen vor: der Verlauf der Verseifung von Celluloseacetat im heterogenen System und in Dioxan-Alkohol-Lösung fällt zusammen. In primärer Reaktion tritt bei der Quellung, ähnlich wie bei der Veresterung, ein Reaktionsprodukt mit scharfen Interferenzen auf, wobei allerdings die Existenz von zwei Reihen von Produkten, die der nativen und mercerisierten Cellulose entsprechen, Komplikationen bedingt. Man hat früher von anderer Seite eine Unschärfe der Diagramme als Argument für eine besondere chemische Konstitution der Cellulose betrachtet, tatsächlich handelt es sich um methodische Unvollkommenheiten. Im Gegensatz zu der Auflösung normaler Kristalle in Flüssigkeiten, wobei ein Abschmelzen und eine Auflösung von der Oberfläche aus eintritt, vollzieht sich bei Cellulose und ähnlichen Naturstoffen die Lösung von innen nach außen; nach Eindringen der Flüssigkeit durch das Hautsystem[3]) entsteht im Faserinnern eine lösliche Verbindung, die durch die semipermeablen Häute an der Auflösung gehindert wird, bis diese

[1]) Vgl. *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931].

[2]) Vgl. *Heß, Dziengel* u. *Maaß*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1923 [1930]. *Heß* u. *Sakurada*, ebenda 64, 1183 [1931].

[3]) Vgl. *Heß*, Ztschr. angew. Chem. 43, 178, 300, 471 [1930].

unter der Wirkung osmotischer Druckkräfte platzen. Untersuchungen der Quellung von Cellulosefasern, Stärkekörnern und Wollschuppen durch *B. Rabinowitsch* mit Hilfe der Dunkelfeldmikroskopie werden im Film gezeigt. Der flüssige Inhalt der gequollenen Fasern oder des Stärkekornes zeigt *Brown*sche Bewegung; auch nach dem Austritt in das Außenmedium bestehen noch Strukturen fort. Die Eigenschaften der erhaltenen Lösungen sind abhängig 1. von einem noch unbekannten Faktor, den die desorganisierte Inhaltssubstanz nicht besitzt; 2. von der Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Inhalt und Außenflüssigkeit, und 3. von der Dispergierbarkeit, die in charakteristischen Stufen erfolgt.

II. Cellulose ist als ein Produkt natürlicher periodischer Wachstumsvorgänge physikalisch und chemisch inhomogen. Die Heranziehung natürlicher Fasern für Konstitutionsermittlungen ist daher abzulehnen; zunächst wären Hautsubstanz und Inhaltssubstanz zu trennen. Die Hautsubstanz, die wegen ihrer elastischen Eigenschaften das größere physikalisch-chemische Interesse besitzt, ist noch nicht isoliert; dagegen sind die kristallisierten Cellulosepräparate aus dem Laboratorium des Vortr. röntgenographischen Untersuchungen zufolge wahrscheinlich mit der Inhaltssubstanz identisch. Den Kristallen fehlen alle sogen. hochmolekularen Eigenschaften (Viscosität, Filmbildungsvermögen, Spinnfähigkeit der Lösungen u. a.).

III. Die Grundlagen der Methoden anderer Forscher zur Bestimmung des Molekulargewichts der Cellulose sind anfechtbar, und daher auch die aus den Ergebnissen gezogenen Schlüsse über den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viscosität, Filmbildungsvermögen usw. Osmometrische Untersuchungen von *Ulman*[4]) an Lösungen von Hexacetylbiosan in Eisessig ergaben bei Konzentrationen über 0,3% $M = \infty$, mit abnehmender Konzentration erfolgt stufenweise Dissoziation in 16 C_6 ($M = 4608$), 8 C_6 ($M = 2304$), 2 C_6 ($M = 576$). Trotzdem die Lösungen mit einer Konzentration über 0,3%, nach der Kleinheit der osmotischen Drucke beurteilt, ganz hochmolekular sind, fehlen ihnen alle sogen. hochmolekularen Eigenschaften, wie Viscosität, Filmbildungsvermögen, Spinnfähigkeit usw. Diese haben also mit dem Molekulargewicht nichts zu tun.

[4]) Vgl. *Ulman* u. *Heß*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 68, 495 [1933]; Liebigs Ann. **498**, 77 [1932].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Mittwochs, für „Chem. Fabrik" Sonnabends.)

A. o. Prof. Dr. I. Koppel, Berlin, feiert am 1. Juli seinen 60. Geburtstag.

Ernannt wurden: Apotheker Dr.-Ing. W. Kern, Braunschweig, zum Abteilungsvorsteher des pharmazeutischen Instituts der Technischen Hochschule Braunschweig ab 1. Juni 1933. — Prof. F. Schütz zum stellvertretenden Direktor am Hygienischen Institut und Sozialhygienischen Seminar Berlin.

Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard[1]), Heidelberg, wurde am 7. Juni, an seinem 71. Geburtstag, der Adlerschild des Reiches durch den Reichsstatthalter für Baden, Wagner, überreicht.

Verliehen: Dr. R. Jaretzky, a. o. Prof. für Pharmakognosie an der Technischen Hochschule Braunschweig, die Amtsbezeichnung o. Prof. sowie ein mit seiner Person verknüpftes Ordinariat.

Dr.-Ing. E. Czako, Priv.-Doz. für Gastechnik an der Technischen Hochschule Darmstadt, bisher Betriebsdirektor der Main-Gaswerke A.-G., Frankfurt a. M., ist als Abteilungsvorstand in die Bamag-Meguin A.-G., Berlin, eingetreten.

Dr. Max von der Porten tritt auf eigenen Wunsch von seiner Stellung als Generaldirektor der Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Lautawerk, zurück.

Ausland. Ernannt: J. Frossard, Generaldirektor der Cie. Nationale de Matières Colorantes und der Etablissements Kuhlmann in Paris, von der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich zum Doktor ehrenhalber, wegen seiner Verdienste um die Farbenindustrie und wegen seiner Erfolge auf dem Gebiete der Textilveredelung.

Habilitiert: Dr. med. et rer. nat. H. Waelsch, Assistent am Medizinisch-chemischen Institut, für physiologische Chemie in der medizinischen Fakultät der Prager Deutschen Universität.

Verliehen: Von der Akademie der Wissenschaften in Wien Prof. Dr. A. Benedetti-Pichler, New York, der Fritz-Pregl-Preis für Mikrochemie für seine Arbeiten über „mikroanalytische Bestimmung und Trennung anorganischer Stoffe". — Doz. Dr. A. Müller, Wien, der Wegscheider-Preis für Chemie, für seine Arbeiten über „Hexa- und Heptan-Methylenimin". — Dr. Elisabeth Rona, Wien, für ihre „Forschungen über Polonium", und Dr. Berta Karlik, Wien, für ihre „Untersuchungen der Luminescenz" der Haitinger-Preis zu gleichen Teilen.

Prof. Dr. K. Jellinek hat die Leitung des Physikalisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Danzig als Nachfolger von Prof. Dr. von Wartenberg[2]) übernommen.

[1]) Vgl. Angew. Chem. **46**, 332 [1933].

[2]) Vgl. diese Ztschr. **45**, 591 [1932].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Die Gasschutzfrage. Von Prof. Dr. H. Zangger, Direktor des gerichtlich-medizinischen Instituts der Universität Zürich. 132 Seiten. Verlag Hans Huber, Bern 1933. Preis RM. 4,80

Temperamentvoll wie immer, stellenweise sogar mit leidenschaftlicher Betonung, nimmt Verf. in der vorliegenden Schrift kritische Stellung zu der sehr aktuellen Frage des Gasschutzes. Seine Hauptziele liegen einerseits in dem Bestreben, die Filtermaske nach allen Seiten kritisch zu besprechen, anderseits in der Klarlegung des Unterschiedes zwischen Gasschutz im Kriege und im Frieden. Durch die starke Betonung der Mängel und Nachteile könnte der Eindruck erweckt werden, als handle es sich um eine Streitschrift gegen die Verwendung der Gasmaske zugunsten der geschlossenen Geräte, wie Sauerstoffapparate und dgl., wenn nicht an anderen Stellen die Kriegsgasmaske als die größte wissenschaftliche Leistung des Krieges, die von dauernder größter allgemeiner Bedeutung sei, bezeichnet würde. Der Verf. wendet sich vor allem gegen die „mystische Überschätzung" der Gasmaske, den Optimismus weiter Kreise gegenüber der Wirkung von Schutzmaßnahmen, z. B. der sog. Universalmasken, gegen die falsche unverständige und sorglose Bereitstellung und Handhabung der Masken, ganz besonders aber gegen die schematische Übertragung der günstigen Kriegserfahrungen auf die überaus wechselvollen Friedensverhältnisse in der Industrie und bei Massenunfällen. Immer wieder werden die Mängel der Filtermaske, die Unsicherheit, die Unbequemlichkeit, die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit, ihre Unzulänglichkeit bei gewissen Situationen, Katastrophen, Bränden, langdauernden Gasgefahren und anderseits die ungeheure Vielgestaltigkeit der Vergiftungsgefahr durch die Einatmung schädlicher Stoffe betont. In scharfen Worten wird mit den verantwortlichen und sonst beteiligten Kreisen abgerechnet, auf das mangelnde Wissen der Ärzte, die Unkenntnis der Behörden und Gesetzgeber, die Unterlassungssünden, ja selbst den bösen Willen der Techniker, den Mangel an Einsicht bei den Arbeitern hingewiesen. Jeder, der mit diesen Fragen vertraut ist, wird den leider nur zu wahren Kern dieser Anklagen zu würdigen wissen und dem Verf. für seinen jahrzehntelangen Kampf dankbar sein. Zweifellos gibt es viele Mißstände auf den berührten Gebieten, deren Abstellung möglich ist. Auch in der Bekämpfung von Irrtümern, Mißverständnissen, Gedankenlosigkeit, Gleichgültigkeit und aktiven Widerständen bei der Aufrüttlung nicht nur der breiten Massen, sondern auch der verantwortlichen Kreise, ist noch viel Arbeit zu leisten. Aber freilich: Unmögliches kann man im Gasschutz wohl for-

dern, aber niemals erreichen. Wie die Filtermaske, deren unschätzbarer Wert nicht mehr bestritten werden darf, in ihren Leistungen begrenzt ist, so wird überhaupt jede Maßnahme im Gasschutz häufig nur ein Konpromiß sein können. Die Probleme, die mit dem unsichtbaren flüchtigen Gas und dem Schutz gegen seine Gefahren zusammenhängen, lassen sich durch die Arbeit der Gelehrten allein nicht lösen, sie sind zum Teil überhaupt nicht befriedigend lösbar, und jeder, der, wie der Verf., über so langjährige erschütternde Erfahrungen verfügt, wird den seelischen Druck verstehen, dem das Büchlein seine Entstehung verdankt. Alles Wissen und Können der Menschen wird bei Gasgefahren und -katastrophen oft nur Stückwerk bleiben. *Flury*, Würzburg. [BB. 93.]

Entstehung, Erkennung und Beurteilung von Rauchschäden. Von Prof. Dr. E. Haselhoff, zusammen mit Prof. Dr. G. Bredemann und Dr. W. Haselhoff. XII und 472 Seiten, 36 Abbildungen. Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1932. Preis geh. RM. 36,—, geb. RM. 38,—.

Das Buch enthält eine im allgemeinen kritische Würdigung der Rauchschadenwirkung auf die Vegetation nach der theoretischen und praktischen Seite, wobei neben dem Schwefeldioxyd als dem wichtigsten Faktor Chlor und Salzsäure, Fluorverbindungen, Stickstoffsäuren, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Teer und Asphalt, Leuchtgas, Flugstaub u. a. berücksichtigt werden. Angenehm berührt im Vergleich mit anderen Darstellungen die Kritik bei der Behandlung der spezifischen Diagnostik, die in der Tat schwierig, oft unmöglich ist. Richtig und von Bedeutung erscheint dem Referenten die Ablehnung einer in kürzerer Frist bemerkbaren Schwefeldioxydschädigung des Bodens in Form von Entkalkung und Störung der Mikroflora, während er andererseits den Einfluß der Belichtung während einer Begasung grüner Pflanzen mit Schwefeldioxyd, nitrosen Gasen usw. noch stärker als geschehen betont wissen möchte, ein Punkt, der auch von forensischem Belang sein kann[1]). Die durch zahlreiche lehrreiche Beispiele belebte Darstellung erhält für die Praxis noch erhöhten Wert durch die Beigabe eines ausführlichen Abschnitts über die Rechtslage bei Vegetationsschädigung durch Rauchgase und kann im ganzen der Industrie als brauchbarer Wegweiser dienen. *Noack*. [BB. 99.]

Gerberei-chemisches Taschenbuch (VAGDA-Kalender). Herausgegeben von der Vereinigung akademischer Gerberei-Chemiker Darmstadt (VAGDA). Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 69 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. 325 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932. Preis geb. RM. 10,—.

Das Büchlein, dessen 1. Auflage 1928 sogleich nach dem Erscheinen vergriffen war, so daß schon 1929 die 2. Auflage[2]) erscheinen mußte, erlebt jetzt innerhalb von fünf Jahren bereits die 3. Auflage. Diese Tatsache dürfte die beste Empfehlung sein in einer Zeit, in der leider die Haltung von Zeitschriften und die Anschaffung neuer Bücher in wahrhaft erschreckender Weise zurückgegangen ist, in der also in oft unverantwortlicher Weise am unentbehrlichsten Rüstzeug des Chemikers und Ingenieurs gespart wird. Die Entstehungsstätte des Buches, das gerberei-chemische Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt, in der auch die Redaktion des Kollegiums, des Publikations- und Referierorganes des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker (IVLIC) liegt, bürgt dafür, daß einerseits das Neueste auf dem Gebiete der gerberei-analytischen Methoden und Erfahrungen und andererseits auch nur wirklich Erprobtes und Brauchbares aufgenommen ist. So findet man von der Beurteilung des Gerbereiwassers angefangen bis zur Untersuchung der fertigen Ledersorten, der Appreturen und Deckfarben alles Nötige in neuester Form, klar und präzise dargestellt und erörtert. Das Taschenbuch ist von 250 S. mit 37 Abb. auf 325 S. mit 69 Abb. angewachsen, der Preis von RM. 7,50 auf RM. 10,—. Er hat also erfreulicherweise mit diesem Anstieg nicht Schritt gehalten. Handlichkeit, Übersichtlichkeit und schöne Ausstattung des zierlichen grünen Büchleins, das wohl in keinem Betrieb und Laboratorium fehlt, in welchem Gerberei, Gerbstoffe oder Leder eine Rolle spielen, sind dabei die alten geblieben. *O. Gerngross*. [BB. 54.]

[2]) Diese Zeitschrift 42, 743 [1929].
[1]) Diese Zeitschrift 42, 743 [1929].

Pflanzenmikrochemie. Ein Hilfsbuch beim mikrochemischen Studium pflanzlicher Objekte. Von O. Tunmann. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage, bearbeitet von L. Rosenthaler. Mit 190 Abbildungen im Text, 1047 Seiten. Gebr. Bornträger, Berlin 1931. Preis RM. 75,—, geb. RM. 78,—.

Die bekannte „Pflanzenmikrochemie" von *O. Tunmann* hat sich im Laufe der Zeit sehr gut bewährt und eine Neuauflage notwendig gemacht, die, da *Tunmann* inzwischen verstorben war, von *L. Rosenthaler*, Prof. an der Universität in Bonn, in dankenswerter Weise übernommen und in vortrefflicher Weise durchgeführt wurde. Es war keine leichte Aufgabe, da der Stoff inzwischen riesig angewachsen war.

Von neuen Abschnitten wurden hinzugefügt: Der Mikromanipulator, Allgemeines über Färbungen, Aschenpräparate, Verkohlungspräparate, Acetaldehyd, Flüchtige Amine, Harnstoff, Primin, Anthranolglykoside, Hesperidinähnliche Stoffe, Verbindungen von Uronsäuren, Lebendfärbung, Membranstoffe der Moose, Farbstoffe der Pilze und Bakterien, Amyloid, Furfuroide Membranstoffe, Sporenpollenine, Mikrochemisches über Hefe, Zur Mikrochemie der Bakterien u. a.

Da die zweite Auflage bereits den beängstigenden Umfang von 1047 Seiten erreicht hat und der Preis auf die Höhe von 78,— RM. (gebunden) gestiegen ist, so würde es sich empfehlen, gewisse Dinge wegzulassen (Mikromanipulator) oder das über Färbungen Vorgebrachte zu kürzen.

Jeder, der Mikrochemie treibt, wird dieses Buch mit großem Nutzen zu Rate ziehen, da es das Gesamtgebiet der Pflanzenmikrochemie nach dem neuesten Standpunkt in erschöpfender Weise behandelt. *Molisch*, Wien. [BB. 104.]

Über die Diagnostik der Bleivergiftung im Lichte moderner Forschung. Von Prof. Dr. P. Schmidt und Priv.-Doz. Dr. F. Weyrauch. 76 Seiten, 1 Spektrogrammtafel. Verlag Gustav Fischer, Jena 1933. Preis RM. 4,—.

Die Verff. veröffentlichen hier eine übersichtliche Zusammenstellung der Methodik und Ergebnisse des von ihnen ausgearbeiteten mikroanalytischen (elektrolytisch-colorimetrischen und spektrographischen) Bleinachweises im biologischen Material (Blut, Harn, Knochen, Organen). Derselbe soll für Diagnose und Therapie der Bleivergiftung neue Wege erschließen. Neben den technisch-chemischen Ausführungen sind auch klinische und hygienische Fragen berücksichtigt: das Symptomenbild der Bleivergiftung, die Verteilung des Bleis im Körper, der Bleigehalt in den Organen und Exkreten bei Bleiarbeitern, die Begutachtung usw. Ein Abschnitt behandelt die Bleibestimmung im Trinkwasser. Im Anhang sind neben Vorschriften für Materialeinsendung noch drei Obergutachten als Beispiele veröffentlicht.

Der Praktiker, Arzt wie Chemiker, findet hier eine sehr brauchbare und erschöpfende Darstellung des gesamten Stoffgebietes. Dieses Büchlein empfiehlt sich daher von selbst. *Koelsch*, München. [BB. 97.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Hannover. Sitzung vom 23. Mai 1933. Vorsitzender: Prof. Dr. G. Keppeler, während seines Vortrages Dir. Dr. Hachmeister. Anwesend 35 Mitglieder und Gäste. — 1. Geschäftliches. Mitteilung über Gesamtrücktritt des Vorstandes, der die Geschäfte vorläufig weiterführt. Es wird beschlossen, eine Vorstandswahl zu vertagen, nachdem der Vorsitzende von Punkt 3 des am gleichen Tage eingetroffenen Schreibens des Hauptvereins an die Mitglieder des Vorstandsrates, betreffend Neuordnung der Vorstände der Bezirksvereine, Mitteilung macht.

2. Vortrag Prof. Dr. G. Keppeler, Hannover: „*Kolloidkundliche Fragen im Torfwesen.*"

Nach kurzem Hinweis auf die Bedeutung der Torftechnik als Grundlage einer großzügigen Fehnkultur bespricht Vortr. die beiden Hauptschwierigkeiten, die der technischen Moornutzung im Wege stehen, einerseits die geringe Heizwertdichte des gewachsenen Torfes, andererseits den hohen Wassergehalt. Die Überwindung beider Schwierigkeiten wird wesentlich durch die Kenntnisse kolloidkundlicher Fragen erleichtert. Der gequollene Torfhumus besitzt hohes Schrumpfvermögen. Wird er durch weitgehende Zerkleinerung der strukturierten

Pflanzenreste und durchgreifende Verarbeitung mit diesen gleichmäßig vermengt, so schrumpft das Erzeugnis beim Trocknen weitgehend zusammen, so daß anstatt des ursprünglichen scheinbaren spezifischen Gewichtes von 0,3 bis 0,5 ein solches von 0,7 bis 0,9 erzielt wird. Für die Beseitigung des Wassers sind die verschiedensten Mittel, die eine Teilchenvergröberung des kolloiden Torfes erzielen lassen, versucht worden (Elektrolytzusatz, Gefrieren, Erhitzen, Elektroendosmose), doch haben sich alle diese Versuche als unwirtschaftlich erwiesen. Am aussichtsreichsten ist das Madruckverfahren, bei dem kleine Torfkrümel mit trockenem Torf eingepudert werden, und ein Haufwerk solcher eingehüllter Torfkrümel auf einmal abgepreßt wird. Es wird so der große Preßkuchen in eine Unzahl kleinster Preßlinge aufgeteilt und der Wasserabfluß beschleunigt. Nach vielen Stufen der Entwicklung hat das Verfahren heute in einer Anlage am Starnberger See eine Form gefunden, die zu den besten Hoffnungen berechtigt. —

Diskussion: Skita, Hartmann, Vortr. — Nachsitzung im Georgengarten.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

31. Sitzung am Montag, dem 20. März, von 18.15 bis 19.45 Uhr. Vorsitz: Prof. Starkenstein. Teilnehmerzahl: etwa 75.

E. Clar, Mailand: *„Über die Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe unter Berücksichtigung ihrer Absorptionsspektren."* —

H. Weden, Prag: *„Die elektrostatische Ladung lebender Gewebe in ihrer Bedeutung für biologische Vorgänge."*

Nach *R. Keller* werden die Resorption vieler Stoffe, ihr Übergang aus dem Blut in die Zellen und ihre Ausscheidung mitbedingt durch die elektrostatischen Ladungen der Gewebe. Es handelt sich also um eine Kataphorese dieser Substanzen im elektrischen Gefälle. Welche Bedeutung diese Gedankengänge für die Erkenntnis biologischer Prozesse haben können, entwickelt Vortr. an Hand des Endzündungsproblems, ausgehend von der Wirkungsweise der entzündungshemmenden Mittel.

Die Wirkung der Calciumsalze auf den Ablauf entzündlicher Prozesse beruht nach *Chiari* und *Januschke* darauf, daß sie die Wände der Blutgefäßcapillaren abdichten. Als Beweis dafür wurde betrachtet, daß sie den Übergang von Fluorescein aus dem Blut in die Gewebe verhindern. *Starkenstein* hat jedoch gezeigt, daß andere entzündungshemmende Mittel sich gegenüber der Verteilung des Fluoresceins entgegengesetzt verhalten. Das nähere Studium dieser Erscheinung durch *Starkenstein* und den Vortr. ergab, daß das Atophan, eine stark entzündungshemmend wirkende Substanz, den Übertritt positiver Kolloide, zu denen im Blut das Fluorescein gehört, erleichtert, während der Übergang negativer Kolloide aus dem Blut in die Gewebe erschwert wird. Durchspült man z. B. überlebende Organe nach Vorbehandlung mit Atophan mit einer wäßrigen Fluoresceinlösung, so tritt weniger Fluorescein in das Gewebe ein als ohne Vorbehandlung mit Atophan. Fluorescein ist nämlich als saurer Farbstoff in wäßriger Lösung negativ geladen, während es in einer Lösung im Serum eine Umladung erfährt. Aus diesen Versuchen wurde der Schluß gezogen, daß durch das Atophan die elektrostatische Ladung der Gewebe nach der negativen Seite verschoben wird.

Später gelang es dem Vortr., ebenfalls mit Hilfe von Farbstoffen zu zeigen, daß entzündetes Gewebe sich genau umgekehrt verhält, also eine stärkere positive Ladung besitzt als das normale Gewebe. Diese positive Ladung ist für das ganze Entzündungsbild von größter Bedeutung. Sie bewirkt die Einwanderung von Eiweiß und Glucose aus dem Blut in das entzündete Gewebe. Da positive Ladung herrscht, werden die eingedrungenen organischen Substanzen lebhaft oxydiert. Daher die bei der Entzündung auftretende Temperatursteigerung. Eine vollständige Verbrennung kann indessen nicht stattfinden, da das Blut mehr organische Substanzen als Sauerstoff zur Verfügung stellt. Es treten deshalb „Acetonkörper", Ketone und Ketonsäuren auf, die bei jeder Entzündung beobachtet werden. Die neugebildeten Moleküle sind wesentlich kleiner als die Eiweißstoffe, aus denen sie entstanden sind. Daher steigt der osmotische Druck im entzündeten Gewebe. Infolgedessen dringt einerseits Wasser in das Gewebe ein und führt so zur Schwellung. Anderseits treten die Säuren in das Blut über. Schon Spuren von Säuren bewirken aber nach *Fleisch* Erweiterung der Capillargefäße. Dies bewirkt die Rötung des entzündeten Gebiets. Ebenso sind der Schmerz und die Funktionsstörungen, die bei Entzündungen auftreten, durch die entwickelten Reaktionen zu erklären. Es ergibt sich also ein einheitliches Bild für den Entzündungsverlauf, das noch ergänzt wird durch die Einwanderung der Leukocyten. Die Leukocyten bewegen sich nämlich nach *Feringa* ebenfalls zum positiven Pol, indem sie in dieser Richtung Scheinfüßchen ausstrecken, in die sie ihren Körper dann ergießen.

Wenn auch sicherlich noch andere Momente das komplizierte Bild der Entzündung in entscheidender Weise beeinflussen, so ist doch der Verlauf im großen und ganzen durch den Zusammenhang der hier erläuterten Erscheinungen gegeben. Die Bedeutung dieser Befunde beruht jedoch nicht allein darin, sondern teilweise auch in den Schlüssen, die sie auf dem normalen Lebensprozeß zu ziehen gestatten. Andererseits sind sie von Bedeutung für das Studium der Reaktionslage des Organismus, die bei der sogenannten unspezifischen Therapie und bei gewissen einseitigen Diätformen eine Rolle spielen. Änderungen der Reaktionslage sind wahrscheinlich immer mit Änderungen der elektrostatischen Ladungen der Gewebe verbunden. —

Chemische Gesellschaft an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

9. Sitzung, 30. Mai 1933.

Teilnehmerzahl: etwa 150.

Prof. Dr. A. Kurtenacker, Brünn: *„Beiträge zur Chemie der Polythionate."*

Thiosulfat liefert unter der Einwirkung von Säuren oder Oxydationsmitteln fast immer mehrere Polythionate nebeneinander. Ihre Zusammensetzung hängt in erster Linie von der Wasserstoffionenkonzentration ab. In schwach saurer Lösung ist Trithionat das Hauptprodukt; steigt die Acidität, so treten der Reihe nach Tetra-, Penta-, Hexathionat und wahrscheinlich auch noch schwefelreichere Polythionate auf. Daß die Verhältnisse bei der Umsetzung des Thiosulfates mit Säuren in Gegenwart von arseniger Säure so liegen, ist teils von früher her bekannt, teils wird es durch neue, mit *K. Matejka* ausgeführte Versuche bewiesen. Das Zutreffen der Regel bei Oxydationsreaktionen ergibt sich aus einer mit *H. Spielhaczek* ausgeführten Untersuchung der Thiosulfatnitritreaktion. Die primär entstehenden Polythionate sind: Bei der Umsetzung mit Säuren in Gegenwart von As_2O_3 Pentathionat, bei der Oxydation mit salpetriger Säure Tetrathionat. Die anderen Polythionate und die sonst entstehenden Reaktionsprodukte (HSO_3', SO_4'', S) müssen durch sekundäre Umwandlung von Penta- bzw. Tetrathionat entstanden sein. Wie dies vor sich geht, zeigen mit *F. Stastny* ausgeführte systematische Zersetzungsversuche an Lösungen der reinen Polythionate bei stufenweise geändertem pH. Die Umwandlung der Polythionate wird darnach sehr wahrscheinlich durch Spaltungen in schwefelreichere und schwefelärmere Verbindungen eingeleitet:

$$(1) \qquad 2S_5O_6'' \rightleftarrows S_6O_6'' + S_4O_6''$$

$$(2) \qquad 2S_4O_6'' \rightleftarrows S_5O_6'' + S_3O_6''$$

$$(3) \qquad 2S_3O_6'' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_6''.$$

Die Zersetzung von Tetrathionat nach (2) ist bekannt, der Zerfall von Pentathionat nach (1) läßt sich in stark salzsaurer Lösung nachweisen, auf den Trithionatzerfall nach (3) kann nur indirekt geschlossen werden. Durch die Annahme der Primärvorgänge (1) bis (3) lassen sich fast alle Erscheinungen bei der Bildung und Zersetzung der Polythionate erklären. Unerklärt bleibt nur eine Reaktion, nämlich die in stark alkalischer Lösung stattfindende Spaltung des Trithionates in Thiosulfat und Sulfit. Aus den Geschwindigkeitsverhältnissen der Umwandlungs- und Zerfallsreaktionen muß man schließen, daß die Polythionate im Entstehungszustande besonders labil und reaktionsfähig sind. —

Diskussion: Galle, Anschütz, Kürschner und Vortr.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. W. Foerst, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.