ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 615—626 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 503 ▪ 30. September 1933, Nr. 39

Die wichtigsten Fortschritte der analytischen Chemie im letzten Jahre.

Von Dr. R. Fresenius, Wiesbaden. (Eingeg. 28. Juni 1933.)

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

An die Herausgeber der Zeitschrift für analytische Chemie ist die Anfrage gerichtet worden, ob einer von ihnen bereit sei, in der Sitzung unserer Fachgruppe in Würzburg einen Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1932 zu geben. Indem dieser Aufforderung entsprochen wird, muß ich mich bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit[1]) darauf beschränken, an einzelnen Beispielen darzulegen, in welcher Richtung nach meiner Ansicht im vergangenen Jahre Fortschritte erzielt worden sind.

Die Aufsuchung neuer, möglichst spezifischer Reaktionen, namentlich aber die Ausgestaltung und Verfeinerung bekannter Reaktionen stand in dem letzten Jahre im Vordergrund des Interesses. Deshalb ist mit Recht die „Spurensuche" als Verhandlungsthema für die heutige Sitzung aufgestellt worden.

Zum Nachweis des Silbers in sehr verdünnten Lösungen wurden namentlich Katalysereaktionen herangezogen. Prinzipiell ermöglicht jede Feststellung von Unterschieden in der Geschwindigkeit einer normalen und der einer katalytisch beschleunigten Reaktion die Erkennung des Katalysators. Eine praktische Verwendung kann aber nur eine solche Katalysereaktion finden, bei der die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bequem erkannt wird. Je nach der Geschwindigkeit der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion kann man dann mit oder ohne Anstellung einer Vergleichsprobe an dem Nachweis eines Reaktionsproduktes das Vorhandensein eines bestimmten Katalysators erkennen.

Man kann aber auch eine für sich allein nur sehr langsam verlaufende und deshalb analytisch nicht verwertbare Reaktion derart katalytisch beschleunigen, daß eine Erkennung möglich ist. Dann ist die katalysierte Reaktion nicht das Nachweismittel für den Katalysator, sondern dieser ist ein Hilfsmittel für die Erhöhung der Empfindlichkeit eines Nachweises.

Der Silbernachweis von *Feigl* und *Fränkel*[2]) beruht auf der Beschleunigung der Reaktion zwischen Mangan-(3)- bzw. Mangan-(4)-Lösungen und Salzsäure durch Silberchlorid. Die braunen Mn-Lösungen sind, obwohl 2,5 n-salzsaurer, haltbar, zeigen bei Zimmertemperatur keine oder nur sehr geringe Chlorentwicklung. Silbernitrat, bzw. das in salzsaurer Lösung vorliegende Silberchlorid wirkt als Katalysator bei der Umsetzung zwischen höheren Manganoxyden und Salzsäure, die braunen Lösungen entfärben sich rasch unter Chlorentwicklung. Analog verhalten sich in salzsaurer Lösung Cerisalze; die orangeroten Lösungen, die für sich allein nur sehr langsam unter Chlorentwicklung entfärbt werden, reagieren auf Zusatz von Silbernitrat augenblicklich.

Die Reaktionen, die als Tüpfelproben ausgeführt werden, sind sehr empfindlich.

Erfassungsgrenze[3]): 0,4 γ Ag bei Verwendung von Mn-Salzen
0,05 γ Ag bei Verwendung von Ce-Salzen

Grenzkonzentration[3]): 1 : 120 000 Mn
1 : 1 000 000 Ce.

[1]) In diesem Rahmen mußte von der Besprechung potentiometrischer und polarographischer (*Heyvorsky*) Methoden ebenso wie auch der biologischen Anwendungen abgesehen werden.

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 544.

[3]) Im folgenden abgekürzt E. resp. G.-K.

Hahn[4]) beobachtet die bei der Reduktion von Quecksilberchloridlösung durch Hypophosphit auftretende Kalomeltrübung. Durch ganz geringe Mengen Silber wird diese Reaktion außerordentlich beschleunigt. Bei Benutzung eines Nephelometers können Konzentrationen von 1 γ im Liter noch sicher erkannt werden.

Die Beschleunigung der Einwirkung von Natriumhypophosphit auf Nickelsalzlösungen, die zur Abscheidung von Nickel führt, benutzen *Feigl* und *Fränkel*[5]) zum Nachweis von Palladium, Platin, Osmium und Ruthenium. Diese Reaktion ist namentlich bei Palladium äußerst empfindlich.

	Pd	Pt	Os
E.:	0,0015 γ	1,5 γ	0,5 γ
G.-K.:	1 : 6 600 000 000	1 : 6 000 000	1 : 20 000 000

Durch Zusatz von Kaliumjodid, das ja mit $Pd^{\cdot\cdot}$ unlösliches Palladojodid bildet, wird die katalytische Wirkung des Palladiums völlig aufgehoben.

Eine katalytische Reaktion der zweiten Art, bei der die Reaktion durch Zusatz eines Katalysators empfindlich gemacht wird, ist der von *Feigl* und *Fränkel*[6]) empfohlene Mangan-Nachweis durch Oxydation zu Permanganat mit Kupfer als Katalysator.

Zu 2 cm³ einer 1%igen $CuSO_4$-Lösung 1 Tropfen der auf Mangan zu prüfenden Lösung und dann 8—10 cm³ $^n/_{10}$ Natriumhypobromitlösung. Nach kurzem Kochen färbt sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit je nach dem Mangangehalt mehr oder weniger intensiv rotviolett.

E.: 2,5 γ Mn. G.-K.: 1 : 25 000.

Bei anderer Ausführung derselben Reaktion sind: E: 3 γ. G.-K.: 1 : 2 000 000.

Durch die induzierte Oxydation von Nickel(2)-Hydroxyd führen *Feigl* und *Fränkel*[7]) den Nachweis von Sulfit. Durch die Autoxydation von Schwefeldioxyd kann eine Oxydation von Nickel(2)-oxydhydrat induziert werden. Da aber der Farbübergang von Grün in Schwarz bei kleinen SO_2-Mengen nur schwer zu erkennen ist, macht man die Reaktion mit Benzidinacetat sichtbar. Sind höhere Nickeloxyde gebildet worden, so bewirken sie die Bildung von Benzidinblau. Streicht man nach erfolgter Einwirkung von SO_2 den Nickelniederschlag auf ein Filter und tüpfelt mit einer Benzidinacetatlösung, so tritt je nach der Menge der anwesenden höheren Nickeloxyde eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung ein.

E.: 0,4 γ SO_2. G.-K.: 1 : 125 000.

Den Nachweis des Silbers in sehr verdünnten Lösungen führt *Velculescu*[8]) durch die sogenannte physikalische Entwicklung. Bekanntlich wird das Bild einer photographischen Platte nach der Belichtung in der Dunkelkammer dadurch hervorgerufen, daß man die Platte mit einem Entwickler behandelt. Die starken Reduktionsmittel des Entwicklers reduzieren das Bromsilber, das der Lichtwirkung unterworfen war, und machen das Silber der Platte frei. Das Bild kann aber auch durch einen physikalischen Entwickler hervorgerufen werden, der Silber enthält und es als metallischen Niederschlag

[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 840.

[5]) Ebenda 65, 540.

[6]) Ebenda 65, 541.

[7]) Ebenda 65, 545.

[8]) Ztschr. analyt. Chem. 90, 111.

auf dem belichteten Bromsilber abscheidet. Der physikalische Entwickler kann beträchtliche Mengen Silber auch selbst auf Spuren von belichtetem Bromsilber niederschlagen; er kann daher zum Nachweis sehr kleiner Silbermengen verwendet werden.

Velculescu verfährt dabei folgendermaßen: Er bringt einen Tropfen der zu prüfenden, Silbernitrat enthaltenden Lösung innerhalb eines mit Bleistift gezogenen Kreises auf Filtrierpapier und wartet, bis der Tropfen vom Papier aufgesaugt ist und nur noch einen feuchten Fleck bildet. Dann bringt er das Papier in eine Glasschale mit 0,02 m-KBr-Lösung, gießt diese nach ½ min ab und ersetzt sie durch destilliertes Wasser. Das Auswaschen wird alle ½ min wiederholt, etwa achtmal. Das in den Papierfasern zurückgehaltene Silberbromid braucht nicht besonders belichtet zu werden, es wird ohne weiteres von dem Entwickler angegriffen. Nach Zufügen desselben (einer Lösung von 1 g Metol[9]) und 5 g Citronensäure in 50 cm³ Wasser, zu der man unmittelbar vor dem Gebrauch 2 cm³ 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung gibt), entsteht je nach dem Silbergehalt des Tropfens der zu untersuchenden Lösung in wenigen Minuten bis zu ½ h im Innern des gezeichneten Kreises durch Abscheidung metallischen Silbers ein grauer, immer schwärzer werdender Fleck.

E.: 0,005 γ Ag. G.-K.: 1 : 10 000 000.

Freie Salpetersäure stört, Schwefelsäure dagegen nicht. Blei kann auch in größeren Mengen zugegen sein, Quecksilber dagegen muß vorher durch Glühen entfernt werden.

Die Oxydation von Bleisulfid zu Bleisulfat mittels Wasserstoffperoxyds benutzt *Kempf*[10]) zum mikro-chemischen Nachweis von Wasserstoffperoxyd und anderen Peroxyden. Er stellt sich Bleisulfidpapier her, indem er Gelatinepapier mit 0,05%iger Bleiacetatlösung behandelt, es in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser taucht, es auswäscht und trocknet. Tropft man auf die Rückseite des Papiers einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung, so tritt je nach der Menge des vorhandenen Peroxyds mehr oder weniger rasch an der betreffenden Stelle eine deutliche Aufhellung ein. *Kempf* gelang auf diese Weise der sichere Nachweis von 0,5 γ H_2O_2.

Feigl und *Fränkel*[11]) bestätigen die Angaben von *Kempf*. Sie stellen sogar eine Erfassungsgrenze von 0,04 γ H_2O_2 fest bei Verwendung des Tupfpapiers von *Schleicher* und *Schüll*, das sie nach dem Tränken mit Bleiacetatlösung und Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas trocknen.

Sie geben dann gleich 5 weitere Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd an, die z. T. noch empfindlicher sind.

1. Durch Bildung von Berlinerblau bei Einwirkung auf eine saure Ferrichlorid-Kaliumferricyanid-Lösung.

E.: 0,08 γ. G.-K.: 1 : 600 000.

2. Durch katalytische Entfärbung höherer Nickeloxyde.

E.: 0,01 γ. G.-K.: 1 : 5 000 000.

3. Durch die auf der Bildung von Peroxovanadansalzen beruhende Gelbfärbung beim Tüpfeln von angesäuerter Alkalivanadatlösung mit H_2O_2 enthaltender Lösung.

E.: 3 γ. G.-K.: 1 : 16 600.

Auch die bekannte Titanreaktion läßt sich in derselben Weise ausführen. Die E. ist dieselbe.

4. Durch die bei der Reduktion von neutraler Goldlösung auftretende rötliche oder bläuliche Färbung.

E.: 0,07 γ. G.-K.: 1 : 714 000.

5. Mit Alkalirhodanid, das in schwefelsaurer Lösung mit H_2O_2 wie mit anderen Oxydationsmitteln unter Bildung eines gelbroten Niederschlags bzw. einer gelbroten Färbung reagiert.

E.: 0,7 γ. G.-K.: 1 : 71 400.

Der von *G.* und *P. Spacu*[12]) aufgefundene spezifische Thiosulfatnachweis beruht auf der Bildung einer Komplexverbindung, des Nickeläthylendiamminthiosulfats. Man erhält den kristallinischen violetten Niederschlag durch Versetzen einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung von Natriumthiosulfat mit einem Überschuß einer konzentrierten Lösung von Nickeläthylendiamminnitrat (1 g in 5 cm³ Wasser). Die Gegenwart von Sulfiden, Sulfaten, Tetrathionaten und Rhodaniden stört nicht, ebenso können Nitrat-, Chlor-, Brom- und Jod-Ion zugegen sein. Die Empfindlichkeit wird auf 1 : 25 000 angegeben.

Man kann so auch Thiosulfatspuren in Natriumsulfid nachweisen. Umgekehrt kann die Reaktion auch zum Nachweis von Nickel dienen, und zwar auch bei Gegenwart größerer Mengen von Kobalt, Kupfer, Eisen und Chrom, was bei der Dimethylglyoximreaktion nicht möglich ist.

Eine andere Reaktion, die auf der Bildung einer Komplexverbindung beruht, haben *Spacu* und *Armeanu*[13]) zum Nachweis der Selenocyanate angegeben. Versetzt man eine Selenocyanatlösung mit einem Überschuß von Nickelpyridinnitrat oder -sulfat, die man sich durch Versetzen der Nickelnitrat- oder -sulfatlösung mit Pyridin im Überschuß darstellt, so erhält man den himmelblauen Niederschlag der Komplexverbindung. Da die Reaktion quantitativ verläuft, kann man sie auch dazu benutzen, die Selenat-Ionen abzuscheiden, um das Filtrat auf Chlor-, Brom- und Jod-Ion zu prüfen. In 1 cm³ der wässerigen Lösung kann man 0,2 mg Selenat-Ion nachweisen. Die Trennung ist analog der von *Spacu* schon früher vorgeschlagenen Trennung von Rhodan-Ion von den Halogen-Ionen.

Die lange bekannte Reaktion auf Pikrinsäure — deren Fällung durch ammoniakalische Kupferlösung — benutzt *Korenman*[14]) schon seit einiger Zeit zum Nachweis von Kupfersalzen. Nunmehr zeigt er, daß sie sich auch zum empfindlichen Nachweis von freiem Ammoniak und zu dessen Nachweis in Pyridin verwenden läßt.

E.: 2 γ NH_3.

Ohne auf die verschiedenen Vorschläge, den Gang der qualitativen Analyse abzuändern, einzugehen, sei nur an das interessante Verfahren einer qualitativen Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie erinnert, über das *Schleicher*[15]) in der letzten Sitzung unserer Fachgruppe anläßlich der Naturforscherversammlung in Mainz berichtet hat.

Nicht nur zum Nachweis, sondern auch zur gewichtsanalytischen Bestimmung sind Komplexverbindungen erneut herangezogen worden. Der Vorteil derartiger Bestimmungen liegt in dem hohen Molekulargewicht der gefällten Verbindung, an dem das zu bestimmende Element nur zu einem Bruchteil beteiligt ist. Zur Bestimmung des Quecksilbers fällen *G.* und *P. Spacu*[16]) die neutrale oder schwach ammoniakalische Mercurisalzlösung in der Kälte mit Kaliumjodid und Kupferpropylendiamminsulfat und erhalten so den Niederschlag $[HgJ_4]$ $[Cu\ pn_2]$ mit dem Molekulargewicht 920. Nur wenig mehr als ein Fünftel davon (21,80% des Niederschlags) entfällt auf das Quecksilber, der Umrechnungsfaktor (0,2181) ist also sehr günstig. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen, kurze Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Die Gegenwart von Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink stört nicht. Wesentlich ist, daß man eine saure (Königswasser) Lösung nur zu neutralisieren braucht und sie alsdann zur Fällung verwenden kann. Die entsprechende Silber-

[9]) Monomethyl-p-amidophenol.
[10]) Ztschr. anlyt. Chem. 89, 88.
[11]) Mikrochemie 12, 303. [12]) Ztschr. analyt. Chem. 89, 193.
[13]) Ztschr. analyt. Chem. 90, 429. [14]) Ebenda 90, 115.
[15]) Ztschr. Elektrochem. 39, 2.
[16]) Ztschr. analyt. Chem. 89, 187.

verbindung[17]) eignet sich zur Bestimmung des Silbers, namentlich kleiner Mengen.

Reif[18]) benutzt das von *Ephraim* empfohlene Salicylaldoxim zur Fällung des Kupfers aus schwach essigsaurer Lösung. Ist Eisen vorhanden, so wird dieses, durch Weinsäure komplex gebunden, in Lösung gehalten. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und eine Stunde im Trockenschrank bei 105° getrocknet, ehe das Salicylaldoximkupfer $(C_7H_6O_2N)_2Cu$ zur Wägung gebracht wird (f = 0,1895).

Interessant ist, daß *Reif* das Verfahren ursprünglich für mikroanalytische Zwecke ausgearbeitet hat und erst später dazu übergegangen ist, auch Makroanalysen in dieser Weise auszuführen. *Reif* glaubt, daß dem Salicylaldoxim für die Kupferbestimmung eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie dem Dimethylgloxim für Nickel.

Von organischen Verbindungen, die, ohne Komplexsalze zu bilden, in der quantitativen Analyse als Fällungsmittel Eingang finden, ist die Anthranilsäure zu nennen. *Funk* und *Ditt*[19]) bestimmen das Zink durch Wägung als Anthranilat $(C_7H_6O_2N)_2Zn$ nach dem Trocknen bei 105—110° (f = 0,1937) und trennen es so von den Erdalkalien. Wie das Zink verhält sich auch das Cadmium.

Die gravimetrische Bestimmung des Berylliums nehmen *Jilek* und *Kota*[20]) in der Weise vor, daß sie die Ammontartrat und Formaldehyd enthaltende Berylliumlösung mit Guanidincarbonat fällen. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist je nach den Fällungsbedingungen verschieden. Wahrscheinlich liegt ein basisches Berylliumcarbonat von der Formel $2BeCO_3 . Be(OH)_2 . xH_2O$ vor. Man wäscht mit einer kalten, Ammontartrat, Formaldehyd und Guanidincarbonat in bestimmten Verhältnissen enthaltenden Flüssigkeit aus, glüht und bringt das Berylliumoxyd zur Wägung. Das Verfahren ermöglicht eine Trennung des Berylliums von Aluminium-, Ferri-, Uranyl-, Thor-, Zirkon-, Thallo-, Chromat-, Molybdat-, Cupri-, Arsenit-, Antimonit-, Vanadat- und Wolframat-Ion.

Zur Abscheidung der Kieselsäure bedienen sich *Willard* und *Cake*[21]) und nach ihnen auch andere Forscher der Perchlorsäure. *Meier* und *Fleischmann*[22]) haben nun die Bedingungen festgelegt, unter denen die Kieselsäure in säurelöslichen Silicaten mittels Perchlorsäure rasch und sicher bestimmt werden kann.

Man schlämmt 1 g der getrockneten, fein gepulverten Substanz in einem Erlenmeyerkolben mit 10 cm³ Wasser auf, setzt 15 cm³ Perchlorsäurereagens (60% $HClO_4$ und 7% HCl [D 1,19] enthaltend) hinzu und erhitzt auf dem Sandbad, bis weiße Säuredämpfe entweichen, und darüber hinaus nach Anschließen an einen Rückflußkühler noch 15 min. Dann verdünnt man die heiße Lösung mit 70 cm³ 10%iger Salzsäure, läßt 5 min bei 95—100° stehen und filtriert heiß. Die Kieselsäure wird mit heißer 10%iger Salzsäure und schließlich kurz mit heißem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Ein neuartiges anorganisches Fällungsreagens empfiehlt *Hahn*[23]), um Aluminium-, Ferri- und Chromihydroxyd in reiner, dichter und leicht filtrierbarer Form zu erhalten. Er benutzt eine Lösung, die in 250 cm³ Wasser 15 g Natriumnitrat und 15 g Natriumazid enthält. Zur Entfernung der stets vorhandenen Kieselsäure versetzt er mit 2 cm³ einer m-Ferrichloridlösung, erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich das Ferrihydroxyd vollständig abgesetzt hat, filtriert und verdünnt das Filtrat auf 500 cm³. 10 cm³ dieser Lösung reichen zur Fällung von einem Millimol Salz aus. Das Reagens wirkt dadurch, daß es die durch Hydrolyse der Aluminium-, Eisen- und Chromsalze entstehenden Wasserstoff-Ionen wegfängt. $NO_2' + N_3' + 2H^{\cdot} = N_2 + N_2O + H_2O$.

Vor Ausführung der Fällung macht man die zu untersuchende Lösung mit Ammoniak fast neutral und verdünnt je Millimol Metall auf 100 bis 150 cm³, gibt je Millimol 2 bis 3 g NH_4Cl und 10 cm³ Reagens zu und erwärmt in bedecktem Becherglas auf dem Wasserbad. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, kann man filtrieren.

Von den vielen maßanalytischen Verfahren seien nur einige wenige angeführt. *Funk* und *Ditt* fällen, wie bereits erwähnt, Zink (und Cadmium) mit Anthranilsäure. Statt den Niederschlag zu wägen, kann man ihn auch in 4 n-Salzsäure lösen und mit eingestellter Bromid-Bromatlösung titrieren (Indikator: Indigocarmin + Styphninsäure), bis bei geringem Bromüberschuß die grüne Farbe in Gelb umschlägt. Man gibt dann einige Kubikzentimeter $^n/_5$ KJ-Lösung zu, verdünnt und titriert das frei gemachte Jod unter Verwendung von Stärke als Indikator mit Thiosulfat zurück (1 Zn = 12 Br).

Lang und *Messinger*[24]) bestimmten Chlor-Ion neben Brom- und Jod-Ion durch Titration und Silbernitrat bei Gegenwart von Diphenylaminblau, nachdem sie Brom und Jod durch Oxydationsmittel frei gemacht und durch Kochen entfernt bzw. durch Aceton gebunden haben. Das Diphenylaminblau wirkt hier als Adsorptionsindikator. Zu Beginn der Silberchloridfällung wird der Farbstoff quantitativ am Niederschlag adsorbiert, der sich dabei grün färbt. Mit fortschreitender Titration tritt an der Einfallstelle der Titerlösung immer stärker vorübergehende Violettfärbung ein, bis sich im Äquivalenzpunkt die Lösung über dem Niederschlag dauernd violett färbt.

Diphenylaminblau ist in sehr stark schwefelsaurer und in salpetersaurer Lösung (bis normal) anwendbar und versagt auch nicht bei Gegenwart beliebiger Mengen von Flußsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und anderen organischen Säuren. Auch die meisten Schwermetalle stören im Gegensatz zu der beliebten *Volhard*schen Methode nicht. Wichtig ist aber vor allem, daß Diphenylaminblau seine Indikatoreigenschaft auch in Gegenwart von Jodsäure, Bromsäure und anderen Oxydationsmitteln beibehält. Denn Brom- und Jod-Ion müssen ja durch sie unschädlich gemacht werden. Man braucht also den Überschuß an Oxydationsmitteln nicht zu beseitigen, was bei allen anderen argentometrischen Methoden erforderlich ist. Allerdings darf man nicht in verdünnter Lösung arbeiten. Das Anfangsvolumen soll nicht mehr als 40 cm³ betragen. Die Diphenylaminblaulösung bereitet man durch Mischen von 3 Tropfen Diphenylaminlösung (1 g in 100 cm³ syrupöser Phosphorsäure), 1 cm³ $^n/_{10}$ Kaliumdichromatlösung und 10 cm³ 5 n-Schwefelsäure.

Die Bestimmung von Cer nehmen *Lang* und *Zwerina*[25]) durch die katalytisch beschleunigte Reduktion von Cerisalz mit arseniger Säure vor. Als Katalysatoren werden eine Spur Jodatlösung und Mangansulfatlösung zugegeben. Liegt Cerosalz vor, so muß es vorher mit Persulfat bzw. mit Nickeldioxyd oxydiert werden. Auf Einzelheiten einzugehen, muß ich mir versagen.

Als Urtitersubstanz empfiehlt *Wesly*[26]) aus Eisencarbonyl hergestelltes Eisen, das von den sonst im Eisen vorhandenen Verunreinigungen frei ist.

Die von *Blau* entdeckte Reaktion von Ferrosalzen mit α,α'-Dipyridyl (Bildung intensiv rot gefärbter Kom-

[17]) Ztschr. analyt. Chem. 90, 182.
[18]) Ebenda 88, 38. [19]) Ebenda 91, 332.
[20]) Ebenda 87, 422; 89, 345. [21]) Ebenda 68, 115 [1926].
[22]) Ebenda 88, 84. [23]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 64.
[24]) Ztschr. analyt. Chem. 88, 336.
[25]) Ebenda 91, 5. [26]) Ebenda 91, 341.

plexverbindungen) eignet sich, wie *Feigl*, *Krumholz* und *Hamburg*[27]) zeigen, zur colorimetrischen Bestimmung geringer Eisenmengen (14—112 γ).

2 cm³ der höchstens 0,5 n-salzsauren Probelösung werden mit 1 cm³ einer 1%igen Lösung von α,α'-Dipyridyl in $^{n}/_{10}$ Salzsäure versetzt und mit einer 10%igen Lösung von Natriumsulfit auf 5 cm³ aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wird im *Autenrieth*-Colorimeter mit einer Standardlösung verglichen (10 cm³ $^{m}/_{1000}$ $FeCl_3$-Lösung, 5 cm³ Reagenslösung, 10 cm³ Sulfitlösung). Genauigkeit etwa 3%.

Natürlich kann man auch in Reagensgläsern arbeiten. Man kann so Eisen neben Aluminium, Mangan, Zink und Quecksilber in größeren Mengen bestimmen. Zur Bestimmung von Ferro- neben Ferrisalzen ist die Maskierung der Eigenfarbe der Ferrisalze durch Zugabe von Kaliumfluorid zu der sauren Lösung erforderlich. In diesem Falle wird man mit Reagensgläsern arbeiten müssen, um das Colorimeter zu schonen.

Ferrisalz bestimmt *Yoe*[28]) colorimetrisch mit 7-Jod-8-Oxychinolinsulfonsäure.

Das lichtelektrische Colorimeter, das *Lange*[29]) uns im vorigen Jahr in unserer Fachgruppe erklärt hat, setzt an die Stelle des Auges Selenhalbleiterphotozellen, die von sich aus einen genügend intensiven Strom liefern, um ein normales Zeigergalvanometer zu betätigen, dessen Ausschlag man abliest. Aus einer Eichkurve oder Eichtabelle entnimmt man dann die Konzentration der untersuchten Lösung. *Bendig* und *Hirschmüller*[30]) berichten über die praktische Verwendung des *Lange*schen Colorimeters bei der Bestimmung von Eisen, Mangan und Titan. Durch Einsetzen geeigneter Farbfilter kann man die Empfindlichkeit des Colorimeters beeinflussen.

Daß die Methoden der quantitativen Mikroanalyse für die Mineralanalyse neuerdings in Aufnahme kommen, zeigen die Arbeiten von *Thurnwald* und *Benedetti-Pichler*[31]), von *Hecht* und *Reich-Rohrwig*[32]) sowie von *Nießner*[33]).

Bei der Mineralwasseranalyse, wo es sich um Verarbeitung verhältnismäßig großer Wassermengen handelt, wurden im Chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden spektralanalytische Methoden dadurch mit Erfolg verwendet, daß zunächst chemische Gruppentrennungen vorgenommen, dabei die Hauptmengen der gelösten Salze abgeschieden und dann die einzelnen Gruppen spektralanalytisch untersucht wurden. Auf diese Weise ließen sich z. B. in einem Wasser, das in 100 Litern nur Bruchteile eines Milligramms an Schwermetallen enthielt — es floß durch alte Erzgänge —, so ziemlich alle Schwermetalle, z. B. Kupfer, Silber, Wolfram, Molybdän, Zinn, Zink usw. mit mehreren charakteristischen Linien einwandfrei nachweisen. In ähnlicher Weise ist die Spektralanalyse neuerdings auch von *Goldschmidt* zum Nachweise der nur in Spuren vorhandenen Stoffe in Mineralien verwendet worden.

Der Altmeister der Mikroanalyse, *Emich*[34]), hat eine kleine Arbeit über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen veröffentlicht, in der er neue Anregungen gibt. Leider findet sich diese Arbeit an einer nicht allgemein zugänglichen Stelle, in einer indischen Zeitschrift.

Überblickt man die Fortschritte der analytischen Chemie im vergangenen Jahr, so ergibt sich, daß, abgesehen von der Auffindung neuer spezifischer und empfindlicher Reaktionen, die rein chemischen Arbeiten sich in den gewohnten Bahnen bewegen. Die Ausgestaltung, Verbesserung und Verfeinerung bekannter Verfahren ist ihr Ziel. Neue Anregungen und Fortschritte verdankt die analytische Chemie, wie so oft in den letzten Jahren, außer den rein chemischen Arbeiten namentlich den Arbeiten auf physikalisch-chemischem und physiologischem Gebiet. [A. 71.]

[27]) Ztschr. analyt. Chem. 90, 199.
[28]) Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4139.
[29]) Chem. Fabrik 5, 457. [30]) Ztschr. analyt. Chem. 92, 1 [1933].
[31]) Mikrochemie 11, 200. [32]) Ebenda 12, 281. [33]) Ebenda 12, 1.
[34]) Sir Prafulla Chandra Ray 70. Birth Day Commemoration Volume of the Journal of the Indian Chemical Society 189.

Kolloidchemische Vorgänge beim Färben von Baumwolle.

Von Dr.-Ing. Albert Schaeffer.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Betrachtet man die Vorgänge beim Färben der Gespinstfasern vom kolloidchemischen Standpunkt, dann ist die erste Frage: In welchem Verteilungszustande befinden sich die Farbstoffe im Färbebade und welchen Einfluß auf die Dispersität dieser Farbstoffe haben die dem Färbebad noch zugesetzten Substanzen, wie Salze, Säuren usw.

Zur Bestimmung der Größe der einzelnen Farbstofflteilchen in wäßriger Lösung sind nahezu alle Methoden der Dispersitätsanalyse angewendet worden. Leider aber zeigte es sich bald, daß die meisten Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße bei Farbstofflösungen vollkommen ungeeignet sind, da in fast allen Fällen die Farbstoffe nicht als reine chemische Individuen betrachtet werden können, sondern meist durch Elektrolyte, durch Stärke, Dextrin oder sonstige Schutzkolloide mehr oder minder stark verunreinigt sind. Da aber eine Reinigung der Farbstoffe (in kolloidchemischer Hinsicht) oft nicht oder nur unvollkommen möglich ist, so können gerade die wichtigsten der Dispersitätsbestimmungen, wie Ultramikroskopie, Messung der Leitfähigkeit und des osmotischen Drucks u. a., für Untersuchungen von Farbstoffen nicht verwendet werden, da sie leicht ein positives Resultat vortäuschen. Als die geeignetsten Methoden zur Dispersitätsbestimmung von Farbstofflösungen haben sich Dialyse, Diffusionsmessung und Ultrafiltration erwiesen.

In Anlehnung an die älteren und recht ausführlichen Diffusionsuntersuchungen von *R. O. Herzog* und *Polotzky*[1]) hat *Auerbach*[2]) eine größere Anzahl von Diffusionsmessungen angestellt. *Auerbach* läßt bei seinen Untersuchungen den Farbstoff aus wäßriger Lösung in eine 4%ige Gelatine-Gallerte eindiffundieren und mißt dann nach gewissen Zeitabständen nicht den gesamten Diffusionsweg, sondern er bestimmt den Punkt in der Gelatine, in dem die Konzentration des eindiffundierten Farbstoffs ein Zehntel ist von der in der wäßrigen Lösung über der Gelatine. Den Abstand dieses Punktes vom Gelatinemeniskus bezeichnet *Auerbach* als Diffusionsweg L $^{1}/_{10}$. Durch diese Messungen werden eine Anzahl Fehler ausgeschaltet, und die Messung wird unabhängig von der Anfangskonzentration. Da *Herzog* und *Polotzky* bei ihren Messungen einen Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe in Wasser experimentell bestimmten und es *Auerbach* gelang, eine Beziehung zwischen

[1]) *R. O. Herzog* u. *Polotzky*, Ztschr. physikal. Chem. 87, 449 [1914]. [2]) *Auerbach*, Kolloid-Ztschr. 35, 202 [1924].

dem Diffusionsweg $L^{1}/_{10}$ und diesem Koeffizienten nachzuweisen, war es möglich, auf Grund des Diffusionsgesetzes[3]) den Dispersitätsgrad der eindiffundierten Substanz zu errechnen:

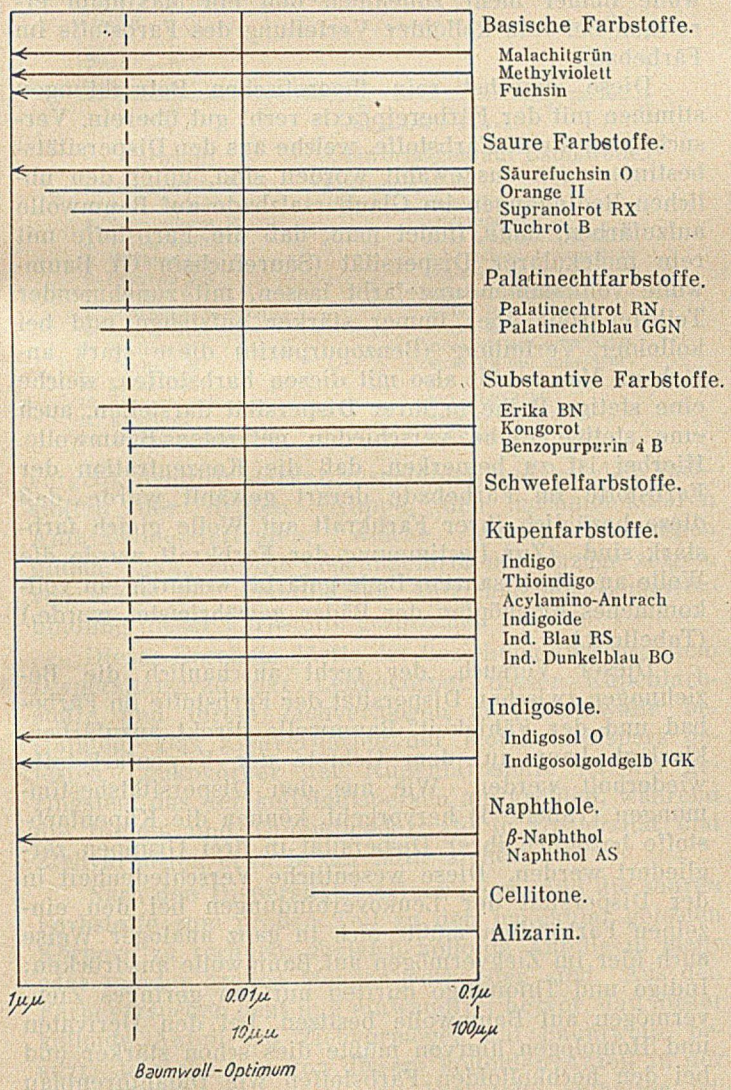
$$D = \frac{R\,T}{N} \cdot \frac{1}{6\,\rho \cdot \pi \cdot \eta}$$

Hierin bedeuten:

D den Diffusionskoeffizienten in cm^2/s,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
N die Avogadrosche Zahl
Anzahl Moleküle eines Gramm-Mols ($6 \cdot 10^{23}$),
ρ den hydrodynamischen Radius in cm (Dispersitätsgrad),
η die innere Reibung.

Nach dieser Methode von *Auerbach* sowie durch Dialyse und Ultrafiltration durch geeichte Ultrafilter wurden eingehende Dispersitätsuntersuchungen von Farbstoffen aller Farbstoffklassen an Hand mehrerer Beispiele vorgenommen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in einem Schema, welches den Lösungsvorgang veranschaulichen soll, zusammengestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dispersität der Farbstoffe im Färbebad.



Wie man aus dieser Zusammenstellung ersehen kann, bilden die basischen Farbstoffe, wie Methylenblau, Fuchsin, Malachitgrün u. a., rein molekulare Lösungen. Bei den meisten sauren Farbstoffen, wie z. B. Patentblau, Säurefuchsin, die Ponceau, die Supraminfarbstoffe u. a. in wäßriger Lösung, können wir ebenfalls molekulare Systeme feststellen, doch neigen einige von ihnen, wie Orange II, Wollrot G, die Supranolfarbstoffe u. a., zu merklichen Teilchenvergrößerungen, ja einige von ihnen, wie Tuchrot B und Walkrot B, gehören bereits dem Übergangssystem zwischen den molekularen und kolloiden Dispersionen an. Wahrscheinlich sind diese in ihrer Lösung polydispers, d. h. die Lösung enthält Farbstoffteilchen verschiedener Größenordnung, was schon früher von *Haller*[4]) vermutet worden ist. Die Palatinechtfarbstoffe stehen, wie Tuchrot B, ebenfalls im Übergangsgebiet zwischen den kolloiden und molekularen Systemen.

Bei den substantiven Farbstoffen treffen wir durchweg rein kolloide Systeme an, obgleich auch hier bei den einzelnen Farbstoffen größere Unterschiede in der Dispersität ihrer Lösung festzustellen sind. Wie schon von *Ruggli*[5]) beobachtet wurde, bildet Benzopurpurin 4 B eine ausgesprochen kolloide Lösung: dagegen aber zeigt Erika BN eine deutlich meßbare Dispersitätserhöhung, während Kongorot etwa in der Mitte steht.

Die Schwefelfarbstoffe verhalten sich in der Dispersität ihrer Leukoverbindung in Schwefelnatriumlösung ähnlich wie die substantiven Farbstoffe. Leider sind die Farbstoffe dieser Klasse unter diesen Gesichtspunkten verhältnismäßig wenig untersucht worden.

Bei den Küpenfarbstoffen liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Wir haben beim Zustandekommen einer Küpenfärbung drei Faktoren zu berücksichtigen[6]):

1. Reduktion des Küpenfarbstoffs zur Leukoverbindung.
2. Das Aufziehen der Leukoverbindung auf die Faser.
3. Die Entstehung des unlöslichen Küpenfarbstoffs durch Oxydation dieser Leukoverbindung auf bzw. in der Faser.

Wenn wir nun in ganz analoger Weise die Dispersität dieser Leukoverbindungen untersuchen, dann finden wir, daß man die Küpenfarbstoffe hiernach in drei Gruppen zergliedern kann[7]).

Die erste Gruppe umfaßt Farbstoffe mit molekular- oder nahezu molekular-dispersen Lösungen der Leukoverbindungen. Hierher gehören der Indigo, der Thioindigo sowie einige einfachere Anthrachinonküpenfarbstoffe, wie 1-Benzoyl-aminoanthrachinon, die Benzoylamino-methoxy-anthrachinone, die Dibenzoyl-diaminoanthrachinone und einige Derivate.

Bei der zweiten Gruppe haben wir schon Farbstoffe, deren Leukoverbindung eine deutliche Dispersitätsverringerung aufzuweisen haben. Hierher gehören vor allem Homologe und Halogenderivate des Indigos und Thioindigos.

Zur dritten und letzten Gruppe von Küpenfarbstoffen, die rein kolloide Lösungen der Leukoverbindung bilden, gehören die meisten hochmolekularen Anthrachinonfarbstoffe, wie Indanthrenblau, Violanthron, Flavanthron u. a.

Bei den Indigosolen, welche bekanntlich Schwefelsäureester der Leukoverbindung von Küpenfarbstoffen sind, treffen wir fast durchweg rein molekulare Lösungen an. Die Naphthole der AS-Reihe unterscheiden sich von Betanaphthol in der Dispersität ihrer Lösung dadurch, daß Betanaphthol rein molekulare Lösungen bildet, die Naphthole der AS-Reihe aber im Übergangsgebiet zwischen den molekularen und kolloiden Systemen liegen.

[3]) *A. Einstein*, Ann. Physik 17, 549 [1905]; 19, 371 [1906].

[4]) Melliands Textilber. 9, 669 [1925].

[5]) *Ruggli* u. *Fischli*, Helv. chim. Acta 7, 1013 [1924].

[6]) *Pummerer* u. *Braß*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1651 [1911]

[7]) *Schaeffer*, Diss. Stuttgart 1926.

Der Vollständigkeit der Zusammenstellung wegen sind noch die unlöslichen Pigmentfarbstoffe für Acetatseide, die Cellitone, sowie die Beizenfarbstoffe, wie Alizarin, zu erwähnen. Beide Farbstoffgruppen stehen im Färbebad im Übergangssystem zwischen den kolloiden und den grobdispersen Gebieten.

Alle diese Dispersitätsbestimmungen wurden bei 20° vorgenommen, wobei die in der Färbereipraxis üblichen Zusätze zum Färbebad zunächst keine Beachtung gefunden hatten. Berücksichtigt man aber diese Zusätze, wie Säuren und Salze, so ist zu bemerken, daß, wie aus zahlreichen Arbeiten[8]) hervorgeht, die substantiven Farbstoffe auf Zusatz von Elektrolyten zum Färbebad ihre Dispersität verringern, die sauren Farbstoffe aber durch Zusatz von Säuren kolloidchemisch nicht oder nur wenig beeinflußt werden. (Hierbei ist zu beachten, daß die freie Farbstoffsäure in manchen Fällen schwerer löslich ist als das Natriumsalz.) Der Einfluß der Temperatur auf die Dispersität der Farbstoffe läßt sich wegen experimenteller Schwierigkeiten nur in besonders geeigneten Fällen durch Ultrafiltration bestimmen, wobei aber viele Fehlerquellen berücksichtigt werden müssen. Man kann hierbei aber doch feststellen, daß mit zunehmender Temperatur eine Dispersitätserhöhung der Farbstoffe eintritt, was schon vorher von *Auerbach*[9]) vermutet worden war.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände kann nunmehr festgestellt werden, daß es vornehmlich die direkt-ziehenden Baumwollfarbstoffe sind, welche sich im Färbebad in kolloider Dispersion befinden; die sauren Wollfarbstoffe aber sind mit einigen Ausnahmen zu den molekularen Lösungen zu rechnen. Es werden daher auch kolloidchemische Vorgänge, soweit sie für den eigentlichen Färbeprozeß im Vordergrunde stehen, hauptsächlich beim Färben von Baumwolle erwartet werden dürfen; beim Färben von Wolle und Seide mit sauren Farbstoffen werden wohl auch kolloidchemische Vorgänge stattfinden, doch werden diese nur beigeordnete Bedeutung besitzen, also nicht für den eigentlichen Färbevorgang ausschlaggebend sein.

Es taucht nun die Frage auf, ob ein Zusammenhang bestehe zwischen dem Dispersitätsgrad der Farbstoffe im Färbebad und der Fähigkeit, Baumwolle direkt anzufärben. Dies versuchte *Auerbach*[10]) durch einen einfachen Versuch zu bestätigen. Er nahm Gemische von Alkohol und Wasser mit steigendem Alkoholgehalt und löste darin Kaliumbichromat auf. Da letzteres in Alkohol unlöslich ist, erhält man somit Lösungen, bei denen der Dispersitätsgrad mit zunehmendem Alkoholgehalt immer geringer wird und bei 90%igem Alkohol eine grobdisperse Suspension darstellt. *Auerbach* versuchte nun aus diesen Lösungen Baumwolle anzufärben. Hierbei zeigte es sich, daß die Baumwolle in der alkoholfreien Lösung ungefärbt blieb, während sie sich in den Lösungen mit zunehmendem Alkohol immer stärker anfärbte, bis zu einem Maximum bei etwa 70% Alkohol, entsprechend einem mittleren Dispersitätsgrad des Bichromats.

Zu diesem Versuch, welcher uns in der Lösung des Problems schon etwas weiter gebracht hat, muß jedoch der Einwand gemacht werden, daß hier mit einem anorganischen, gefärbten Körper gearbeitet wurde, so daß eine Schlußfolgerung auf den Färbeprozeß mit organischen Farbstoffen nicht ohne weiteres angängig ist.

Um nun in der Lösung dieser Frage weiter zu kommen, wurden von einer großen Anzahl saurer und substantiver Farbstoffe in neutraler Lösung vergleichende Dispersitätsbestimmungen vorgenommen, gemessen durch Diffusion der Farbstofflösungen in Gelatine. Von diesen wurde nun eine Serie von Farbstoffen ausgewählt, welche alle verschiedene Dispersität im Färbebad besitzen, derart, daß unter ihnen Farbstoffe mit rein molekularer Dispersität sowie alle möglichen Übergänge bis zu solchen mit kolloider Verteilung vorhanden sind.

Wenn nun der Dispersitätsgrad der Farbstoffe im Färbebade ein wichtiger Faktor ist beim Färben von Baumwolle, dann muß sich die bei dieser Serie von Farbstoffen nachgewiesene wesentliche Verschiedenheit im Dispersitätsgrad auch im färberischen Verhalten zur Baumwolle äußern; es müßte daher, rein theoretisch betrachtet, die Farbstoffe mit rein molekulardisperser Verteilung im Färbebad Baumwolle ungefärbt lassen, aber mit zunehmender Teilchengröße, also abnehmender Dispersität, müßte das Aufnahmevermögen der Baumwolle immer mehr zunehmen und ein Maximum erreichen bei rein kolloider Verteilung des Farbstoffs im Färbebad.

Diese zunächst rein theoretischen Betrachtungen stimmen mit der Färbereipraxis recht gut überein. Versucht man die 15 Farbstoffe, welche aus den Dispersitätsbestimmungen ausgewählt worden sind, unter den üblichen Bedingungen im Glaubersalzbade auf Baumwolle aufzufärben, dann findet man, daß die Farbstoffe mit rein molekularer Dispersität (Säurefuchsin O) Baumwolle vollkommen ungefärbt lassen, mit zunehmender Teilchengröße aber immer stärker aufziehen und bei kolloider Verteilung (Benzopurpurin) diese stark anfärben. Man erhält also mit diesen Farbstoffen, welche eine stetige Reihe in ihrer Dispersität darstellen, auch eine stetige Reihe verschieden gefärbter Baumwolle. Hierbei ist zu bemerken, daß die Konzentration der Farbstoffe im Färbebade derart gewählt wurde, daß diese bezüglich ihrer Farbkraft auf Wolle gleich farbstark sind. (Zur Bestimmung der Farbkraft wurde die Wolle aus stark saurem Bade gefärbt, wodurch ein vollkommenes Erschöpfen der Bäder gewährleistet wurde.) (Tabelle 2.)

Dieser Versuch, der recht anschaulich die Beziehungen zwischen Dispersität der Farbstoffe im Färbebad und der Fähigkeit, Baumwolle direkt anzufärben, klarlegt, kann auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe wiederholt werden. Wie aus den Dispersitätsbestimmungen (Tabelle 1) hervorgeht, können die Küpenfarbstoffe bezüglich ihrer Dispersität in drei Gruppen zergliedert werden. Diese wesentliche Verschiedenheit in der Dispersität der Leukoverbindungen bei den einzelnen Farbstoffen müßte sich in ganz analoger Weise auch hier im Ziehvermögen auf Baumwolle ausdrücken: Indigo und Thioindigo dürften nur ein geringes Ziehvermögen auf Baumwolle besitzen, bei den Derivaten und Homologen hiervon müßte dies schon stärker und bei den hochkolloiden Farbstoffen wie Indanthrenblau ganz besonders stark ausgeprägt sein. Diese Überlegung stimmt ebenfalls mit der Färbereipraxis gut überein.

Es wurden zu diesem Zwecke Farbstoffe der verschiedensten Gruppen ausgefärbt und das Ziehvermögen durch einen Nachzug bestimmt. Wenn auch diese Meßmethode keine absolut genauen Resultate liefert, so erhält man doch vergleichende Werte, welche für die meisten Fälle vollkommen ausreichend sind.

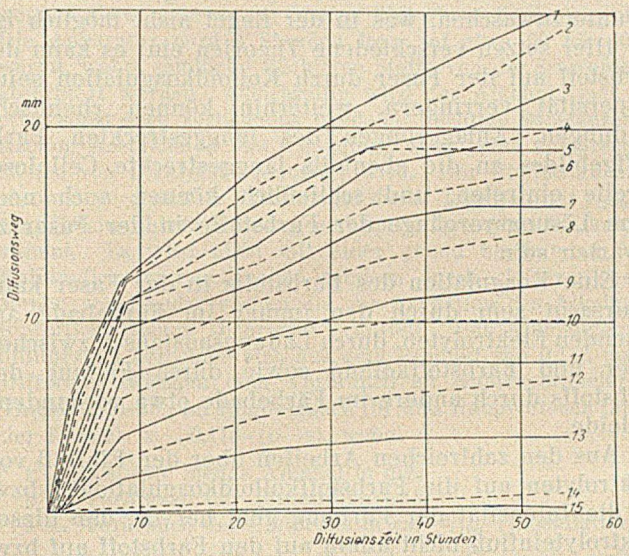
[8]) Pelet-Jolivet, Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 1340 [1907]; Kolloid-Ztschr. **2**, 225 [1907]; **5**, 235 [1909]; Bull. soc. chim. France **1909**, 540; Theorie des Färbeprozesses **1910**, 91, 133. *Haller* u. *Nowack*, Kolloidchem. Beih. **13**, 130 [1920]. *Auerbach*, Kolloid-Ztschr. **30**, 166 [1922].

[9]) *Auerbach*, Kolloid-Ztschr. **33**, 299 [1923]; **34**, 109 [1924]

[10]) Ebenda **29**, 190 [1921].

Wie aus den Nachzügen dieser Färbungen zu ersehen ist, sind bei den Farbstoffen mit molekularer Lösung der Leukoverbindung im Färbebade, wie Indigo und Thioindigo, diese stark angefärbt, d. h. die Farbstoffe ziehen nur wenig auf Baumwolle. Bei den Farbstoffen der zweiten Gruppe, den Homologen und Halogenderivaten der ersten Gruppe, ist das Ziehvermögen, wie aus den schwächeren Nachzügen schon her-

Tabelle 2. Diffusion in Gelatine.



Farbstoff.	Ziehvermögen auf Baumwolle.
1. Säurefuchsin O	Baumwolle weiß
2. Sulforhodamin B	„ angeschmutzt
3. Supraminrot B	„ angeschmutzt
4. Viktoriarubin O	„ sehr schwach angefärbt
5. Walkrot GA	„ sehr schwach angefärbt
6. Ponceau 3 R	„ schwach angefärbt
7. Echtrot E	„ schwach angefärbt
8. Supranolscharlach G	„ wenig angefärbt
9. Supranolrot BX	„ etwas angefärbt
10. Wollrot B	„ ziemlich gut angefärbt
11. Tuchrot B	„ ziemlich gut angefärbt
12. Erika BN	„ gut angefärbt
13. Siriusrot 4 B	„ gut angefärbt
14. Kongorot	„ sehr gut angefärbt
15. Benzopurpurin 4 B	„ sehr gut angefärbt

vorgeht, deutlich stärker ausgebildet, und bei den Farbstoffen der dritten Gruppe, den hochmolekularen Anthrachinonderivaten, welche kolloide Lösungen bilden, kann, wie die fast ungefärbten Nachzüge zeigen, von einem fast quantitativen Aufziehen der Leukoverbindung dieser Farbstoffe gesprochen werden.

Dieses Ergebnis dürfte die Beziehung zwischen dem Dispersitätsgrad der Leukokörper dieser Küpenfarbstoffe und ihrem Ziehvermögen auf Baumwolle bestätigen. Das Ziehvermögen der molekulardispers gelösten Leukokörper der Küpenfarbstoffe ist am geringsten, das der kolloiddispersen am größten, während die Indigo- und Thioindigoderivate in Dispersität und Ziehvermögen etwa in der Mitte stehen.

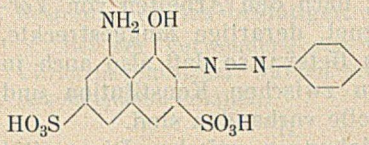
Nach den Dispersitätsbestimmungen sind die sauren Farbstoffe zum großen Teil zu den molekular gelösten Körpern zu rechnen, obgleich kolloide Anteile in mehr oder minder großen Mengen vorhanden sind. Aus den Färbeversuchen geht nun einwandfrei hervor, daß dieser kolloide Anteil ein Ziehvermögen auf Baumwolle besitzt. Je mehr nun von diesem kolloiden Anteil in der Farbstofflösung eines sauren Farbstoffs enthalten ist, desto stärker werden Baumwollfäden, die in dem zu färbenden Wollstoff enthalten sind, angefärbt werden; ist nun aber dieser kolloide Anteil verschwindend gering, so bleiben diese Baumwolleffekte ungefärbt. Ein saurer Farbstoff, dessen kolloide Bestandteile der Lösung ebenso groß sind wie die molekularen, müßte ein ausgezeichneter Halbwollfarbstoff sein, also die Fähigkeit besitzen, bei einem Mischgewebe aus Wolle und Baumwolle beide Fasern gleichmäßig anzufärben.

Nach all diesen Versuchen dürfte es also zutreffend sein, daß der Dispersitätsgrad der Farbstoffe im Färbebad eine wichtige Rolle spielt für die Frage, ob ein Farbstoff auf Baumwolle zieht oder nicht. Wie steht es nun mit der chemischen Konstitution dieser Farbstoffe und ihrem Einfluß auf Dispersität und Ziehvermögen?

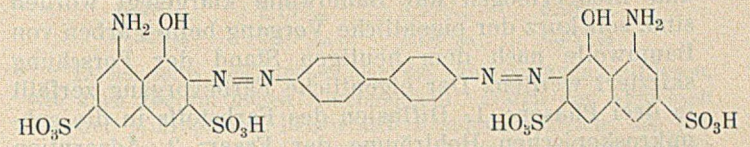
Bei der chemischen Konstitution einer größeren Anzahl substantiver Farbstoffe mit kolloider Dispersität im Färbebade fällt auf, daß viele dieser Farbstoffe genau das verdoppelte Molekül von sauren Wollfarbstoffen mit

Tabelle 3.

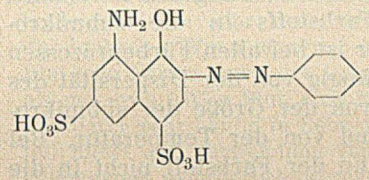
Echtsäurefuchsin B — Molekular



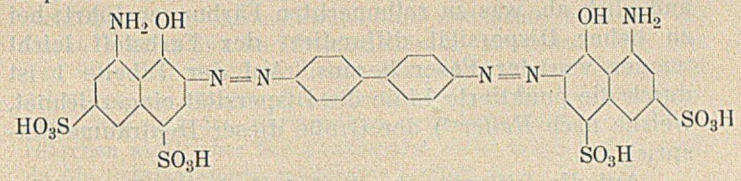
Dianilblau H2G — Kolloid



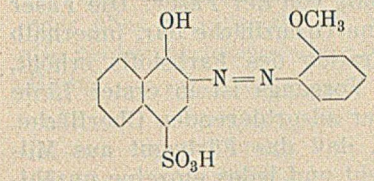
Tolanrot — Molekular



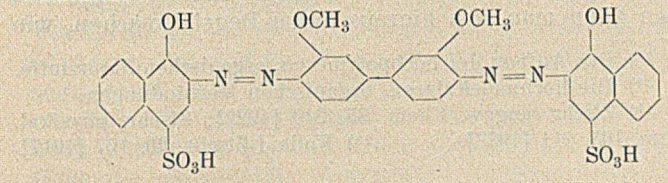
Naphtaminblau 2B — Kolloid



Azoeosin G — Molekular



Dianilazurin G — Kolloid



rein molekularer Verteilung darstellen. (Tabelle 3.) Es dürfte daher die Regel von *W. Biltz*[11]) zutreffen, wonach die Dispersität der Farbstoffe nicht allein vom Molekulargewicht, sondern hauptsächlich von der Atomzahl im Farbstoffmolekül abhängig ist. Auch bilden bekanntlich gerade die substantiven Farbstoffe durchweg langgestreckte Azoketten. Man könnte also hieraus den Schluß ziehen, daß die chemische Konstitution der Farbstoffe, natürlich innerhalb gewisser Grenzen, ausschlaggebend ist für die Dispersität und damit auch für das Ziehvermögen auf Baumwolle. Dieses Gebiet bedarf jedoch noch einer gründlichen Durcharbeit.

[11]) Van Bemmelen Gedenkboek 1910, 108.

Außer der Konstitution und Dispersität der Farbstoffe dürften noch andere Momente ausschlaggebend sein in der Frage, ob ein Farbstoff auf Baumwolle zieht oder nicht. Vor allem dürften, wie aus den Arbeiten von *Meyer* und *Mark*[12]) sowie von *Staudinger*[13]) hervorgeht, die räumliche Gestaltung des Moleküls, die Valenzrichtung sowie die Art der Orientierung der einzelnen Moleküle im Kolloidgebilde nicht von unerheblichem Einfluß sein. Allem Anschein nach müssen die Moleküle oder Molekülkonglomerate möglichst langgestreckt sein und gradlinig, um von der Cellulose aufgenommen zu werden, nicht aber kugelförmig oder in Form von Spiral- oder Zickzackketten. Nun sind gerade die Azofarbstoffe, welche aus Benzidin, Stilben, Diphenyl-Harnstoff u. a. aufgebaut sind, nach den Arbeiten von *Vorländer*[14]) sehr wohl geeignet, derartige langgestreckte, lanzettenartige Gebilde zu liefern, so daß also auch in dieser Weise Beziehungen zwischen Konstitution und Ziehvermögen auf Baumwolle vorhanden sind.

Nachdem nun die Beziehungen zwischen Dispersität und Ziehvermögen auf Baumwolle klargelegt worden sind, soll kurz der eigentliche Vorgang beim Färben von Baumwolle nach dem heutigen Stand der Forschung skizziert werden. Der eigentliche Färbevorgang zerfällt in drei Phasen: 1. Diffusion des Farbstoffs in die submikroskopischen Hohlräume der Faser; 2. Adsorption des Farbstoffs; 3. Irreversible Fixierung des Farbstoffs.

Die Diffusion des Farbstoffs in die submikroskopischen Poren der Faser ist bei allen Färbeprozessen der primäre Vorgang, abhängig von der Dispersität des Farbstoffs im Färbebade, von der Größe der submikroskopischen Poren selbst und von der Temperatur. Bei zu geringer Dispersität kann der Farbstoff nicht in die Faser eindiffundieren und lagert sich bestenfalls rein äußerlich ab, was zu reibunechten Färbungen führt; bei zu hoher Dispersität diffundiert der Farbstoff leicht wieder von der Faser heraus. Auf der Tabelle 1 ist durch die punktierte Linie die Dispersität eingezeichnet, welche nach *Haller*[15]) der Größe dieser Hohlräume entspricht.

Auf die Diffusion des Farbstoffs in die Faser folgt die Adsorption des Farbstoffs von der Faser. Die Faser in der Färbeflotte stellt eine Grenzfläche dar, innerhalb welcher sich die Konzentration des Farbstoffs erhöht, und die Intensität dieses Vorgangs ist in erster Linie abhängig von der Größe der adsorbierenden Oberfläche. Wenn wir nun bedenken, daß das Färbegut aus Millionen von Fäserchen besteht und jedes einzelne unzählbare Poren in der Größenordnung von etwa $5\mu\mu$ hat, dann kann man sich hieraus einen Begriff machen, wie enorm groß die Oberfläche des Färbegutes sein mag, woraus dann die Intensität des Adsorptionsvorganges resultiert.

Da aber ein Adsorptionsprozeß im allgemeinen reversibel ist, so harrt noch der Lösung die wichtigste Frage über den Färbevorgang: Wie wird der Farbstoff im Innern der Faser waschecht festgehalten? Wenn also außer der Adsorption nicht noch ein weiterer Vorgang beim Färben stattfindet, so müßte es gelingen, den adsorbierten Farbstoff wieder vollständig aus der Faser herunterzuwaschen, was in der Regel nicht möglich ist.

Hier setzen verschiedene Theorien ein: es kann der Farbstoff auf der Faser durch Kolloidkoagulation seine Dispersität verringern, weiterhin können chemische Bindungen, Anlagerungen des langgestreckten Farbstoffgebildes an die ebenfalls langgestreckte Cellulosemicelle eintreten, und schließlich können auch noch reine Lösungsvorgänge der Farbstoffe in der Faser zu erwarten sein.

Eine Koagulation des Farbstoffs in der Faser kann verursacht sein durch den immer im Färbebade anwesenden Elektrolyten, durch Ladungsaustausch zwischen Faser und Farbstoffkolloid sowie durch Fällung des Farbstoffs durch andere im Färbebade etwa vorhandene Kolloide.

Aus den zahlreichen Arbeiten über den Einfluß von Elektrolyten auf die Farbstoffkolloidkoagulation[16]) bzw. auf die Intensität der Färbung geht hervor, daß dieser Elektrolyteinfluß nicht allein auf den Farbstoff auf bzw. in der Faser beschränkt ist, sondern auch seinen Einfluß auf den Farbstoff im Färbebade ausübt. Hervorgerufen durch die zwei Wirkungen des Salzzusatzes: 1. Koagulation des Farbstoffs in der Faser, 2. Koagulation des Farbstoffs in der Flotte, ergibt sich mit Notwendigkeit ein Optimum der Elektrolytkonzentration für die Färbung. Ist die Konzentration kleiner als das Optimum, dann wird nicht der gesamte, von der Faser adsorbierte Farbstoff zur Koagulation gebracht, und man erhält schwächere Färbungen; ist aber der Salzzusatz zu hoch, dann wird zu viel Farbstoff im Färbebad auskoaguliert, der sich nur oberflächlich auf die Faser ablagert.

Bei Küpenfarbstoffen treten nach der Koagulation des Leukofarbstoffes auf der Faser noch weitere Vorgänge ein. Der Leukofarbstoff wird an der Luft durch den Sauerstoff zum wasserunlöslichen Küpenfarbstoff oxydiert, wobei nach *Brass*[17]) zunächst die Leukonatriumverbindung in die freie Küpensäure übergeht, welche eine besonders feste Vereinigung mit der Cellulose bildet und welche bei dem Oxydationsprozeß nicht aufgespalten wird. [A. 51.]

[12]) Der Aufbau der hochpolymeren, organischen Naturstoffe.
[13]) Die hochmolekularen, organischen Verbindungen.
[14]) Ztschr. angew. Chem. 35, 249 [1922]; Ztschr. physikal. Chem. 105, 211 [1923].
[15]) Kolloid-Ztschr. 20, 127 [1917].
[16]) Literatur siehe Fußnote 10.
[17]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1651 [1911]; 61, 593 [1928]. Ztschr. angew. Chem. 38, 853 [1925]. Kolloid-Ztschr. 45, 256 [1928]; 56, 324 [1931].

Beiträge zur Alkoholbestimmung im Blut nach Widmark.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. Hans Kaiser, Städtischem Apothekendirektor, und Dipl.-Ing. Apotheker Eugen Wetzel.
Mitteilung aus dem Laboratorium der Städt. Katharinenhospitalapotheke Stuttgart.

Vorgetragen von Priv.-Doz. Dr.-Ing. H. Kaiser in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933. (Eingeg. 8. Juni 1933.)

Die Bedeutung der Alkoholbestimmung im Blut hat vor allem in den letzten zwei Jahren, entsprechend dem Vorbild in den nordischen Ländern, besonders in Schweden, auch in Deutschland erheblich zugenommen; vor allem in Anbetracht der immer mehr zunehmenden Autounfälle, die des öfteren auf eine Alkoholbeeinflussung des Fahrers zurückzuführen sind. Es gibt bekanntlich eine ganze Anzahl von Alkohol-Bestimmungsmethoden im Blut, die besonders dann sehr brauchbare Werte liefern, wenn genügend Blut zur Verfügung steht. Da letzteres nicht immer der Fall ist, fand in letzter Zeit vor allem die Mikromethode nach *Widmark* steigende Beachtung. Auch *R. M. Mayer*, der im vergangenen Jahre selbst eine neue Modifikation der

*Nicloux*schen Alkoholbestimmung veröffentlichte, gibt für wenig Blut der *Widmark*schen Mikromethode den Vorzug. Bezüglich der Einzelheiten der Methode sei auf das Schrifttum verwiesen, im folgenden sollen nur die wichtigsten Punkte erwähnt und anschließend spezielle Beobachtungen mitgeteilt werden.

Prinzip der Methode: In eine in sich geschlossene Apparatur wird eine genau gemessene Menge Dichromat-Schwefelsäure (0,1 bis 0,25 g Kaliumdichromat auf 100 cm³ konz. Schwefelsäure) und räumlich getrennt davon eine genau gewogene (bzw. gemessene) Menge Blut (bzw. Serum) gebracht. Die Apparatur wird 4 Stunden lang auf etwa 50 bis 60° erwärmt, wobei sämtliche flüchtigen Stoffe von der Schwefelsäure absorbiert werden. Gleichzeitig wird der Alkohol (evtl. auch etwa sonst noch vorhandene oxydable flüchtige Substanzen wie Aceton, Acetaldehyd usw.) oxydiert, wobei eine entsprechende Menge von Dichromat reduziert wird. Der Überschuß an Dichromat wird mittels Kaliumjodid durch Titration mit $^n/_{100}$ bzw. $^n/_{200}$ Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung als Indikator bestimmt. Es wird nicht mit einer genau bestimmten Menge Kaliumdichromat gearbeitet, sondern durch gleichzeitiges Anstellen von Blindversuchen die zur Oxydation des Alkohols erforderliche Menge Dichromat ermittelt. Der Alkoholgehalt in Milligramm berechnet sich aus dem Produkt von 0,113 mal der Differenz zwischen dem Verbrauch an Kubikzentimeter $^n/_{100}$ Thiosulfatlösung im Blindversuch (b) und Hauptversuch (a) nach der Formel: $x = 0{,}113 \cdot (b-a)$, wobei

x = gesuchte Menge Alkohol in mg,
b = Verbrauch der Blindprobe und
a = Verbrauch der Blutprobe in cm³ $^n/_{100}$ Thiosulfatlösung.

0,113 entspricht der im Versuch von *Widmark* ermittelten Äthylalkoholmenge für 1 cm³ $^n/_{100}$ Thiosulfatlösung, da der Äthylalkohol niemals quantitativ in eines seiner Oxydationsprodukte übergeführt wird, denn es scheint sich zwischen Aldehyd, Essigsäure und evtl. Kohlensäure ein Gleichgewichtszustand einzustellen. *Widmark* selbst drückt seine Formel in Hundertstel Kubikzentimeter und γ ($\gamma = 0{,}001$ mg) Äthylalkohol aus. Da das Endresultat in Promille Alkoholkonzentration ausgedrückt wird („unter einer Alkohollösung der Konzentration von 1‰ wird eine Lösung verstanden, welche in 1 g 1 mg Alkohol enthält"), ist es vorteilhafter, von Anfang an mit Milligramm zu rechnen, da man sich ja auch im allgemeinen beim Gebrauch von Mikrobüretten nicht in Hundertstel Kubikzentimeter ausdrückt. Die mit x ermittelte tatsächliche Menge Alkohol in der angewandten Menge Blut wird nun auf 1 mg Blut umgerechnet, wobei man dann die Konzentration in Promille erhält, z. B.:

x = 0,4 mg Alkohol in 0,1 g Blut; folglich in 1 g Blut = 4 mg Alkohol = 4‰ige Konzentration.

Für jede Bestimmung werden drei Blindversuche und drei Hauptversuche angestellt und je das Mittel aus der 2. und 3. Probe genommen.

Auf Grund mehrerer Hundert Blut-Alkohol-Bestimmungen, die wir im Laboratorium der Städtischen Katharinenhospitalapotheke Stuttgart seit zwei Jahren durchführten, wobei kein einziges Fehlresultat zu verzeichnen war, möchten wir nachstehend über unsere speziellen Beobachtungen bei der Ausführung der *Widmark*schen Mikromethode berichten und einige Vorschläge unterbreiten.

Die Blutentnahme erfolgt mittels der *Ljungdahl*schen Capillarröhrchen aus der Fingerbeere oder dem Ohrläppchen. Verschlossen werden sie mit den bekannten Gummihütchen. Die Verwendung dieser Capillarröhrchen erfordert eine Torsionswaage. *R. M. Mayer* sieht darin eine Beschränkung der allgemeinen Verbreitung dieser Mikromethode. Wir werden später noch erwähnen, wie dem in vielen Fällen leicht abzuhelfen ist. Anstatt des Gummihütchenverschlusses schlägt *F. J. Holzer* einen solchen durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin bzw. eine brennende Paraffinkerze vor. Er erwähnt die Billigkeit gegenüber den Gummikappen, die Unabhängigkeit von der Röhrchenweite und andere Vorteile. Wir konnten uns mit diesem Verschluß jedoch nicht befreunden.

In vielen Fällen machten wir uns von der Verwendung der Capillarröhrchen und einer Torsionswaage durch Benützung von Venülenblut oder Blutserum (0,1 cm³) mittels Mikropräzisionspipetten unabhängig. Zunächst fanden wir kaum einen Unterschied zwischen frischem Vollblut und Blutserum (über spez. diesbezügl. Untersuchungen werden wir demnächst berichten). Ob man wägt oder abmißt, spielt so gut wie keine Rolle, denn das spez. Gewicht des Blutes beträgt ca. 1,05. Den Einwand, daß in Venülen eine Alkoholverdunstung eintreten kann, konnten wir in keinem Versuch bestätigen.

Bei der Verwendung von Venülenblut (ohne Zusatz von Citrat in Substanz) wurden nachstehende Resultate für den Alkoholgehalt erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,48‰	2,32‰	3,29‰	6,45‰
0,38‰	2,19‰	3,26‰	6,30‰
0,32‰	2,15‰	3,23‰	6,24‰

Es handelte sich hierbei also um sehr geringen, mittleren, wie auch abnorm hohen Alkoholgehalt. Durch das Abmessen mit der Mikropipette ließen sich Resultate erzielen, die nur wenig voneinander abwichen. Da es sich immer um die gleiche Menge Serum handelte, konnte man nach der Probetitration die beiden anderen sehr rasch und damit möglichst fehlerfrei durchführen. Wenn man mit 0,1 cm³ stets die gleiche Menge Blut oder Serum anwendet, lassen sich genauere Werte erzielen als mit etwa 0,05 g Blut, eine Menge, die bei Verwendung von Capillaren sehr häufig in Betracht kommt. Einen weiteren Vorteil bietet die Verwendung von Venülenblut, wenn mehr Bestimmungen erforderlich werden als bei der Verwendung der Capillarröhrchen möglich sind, denn man soll nicht zu viel und nicht zu wenig Chromschwefelsäure und somit entweder die starke oder schwache Dichromatlösung anwenden. Ist man nun über den voraussichtlichen Alkoholgehalt des Blutes nicht orientiert, so könnten Doppelbestimmungen in Betracht kommen, was bei der Verwendung der drei üblichen Capillarröhrchen nicht, aber bei Venülenblut meist möglich sein wird, da die Substanzmenge reichlicher vorliegt.

Daß es ferner gleichgültig ist, ob man Venülen mit oder ohne Citratzusatz (in Substanz) verwendet, zeigen die beiden nachstehenden Untersuchungen desselben Blutes:

Ohne Citratzusatz:	Mit Citratzusatz:
2,84‰	2,94‰
2,68‰	2,74‰
2,70‰	2,66‰

Schließlich nehmen viele Ärzte lieber Blut mit der Venüle ab als mit den Capillarröhrchen. Für viele Fälle wird man evtl. auf die Verwendung der Capillarröhrchen angewiesen sein.

Daß die *Ljungdahl*schen Capillarröhrchen keine genaueren Bestimmungen ermöglichen, zeigt nachstehende, gleichzeitig ausgeführte Serienuntersuchung:

I.	II.	III.	IV.	V.
2,22‰	1,50‰	2,20‰	0,48‰	1,08‰
2,88‰	1,30‰	1,85‰	0,42‰	0,84‰
2,47‰	1,47‰	1,97‰	0,41‰	0,93‰

Bei der Verwendung der Capillarröhrchen, gleichgültig ob mit Gummikappe oder mit Paraffin verschlossen, bricht manche Capillare beim Entfernen des Verschlusses und wird damit unbrauchbar. Auch Verluste durch Verspritzen von Blut beim Ausblasen der Capillaren sind zu verzeichnen.

Die *Widmark*schen Untersuchungsköl bchen mit Glaseinsatz und Gummihaube modifizierte *Josef Koller* in äußerst zweckmäßiger Weise. Da sich

die Gummihauben nicht immer so abnehmen lassen, daß Erschütterungen ausgeschlossen sind und dadurch leicht Spuren des eingetrockneten Blutes in die Chromschwefelsäure gelangen können, was Fehlresultate zur Folge hat, fixierte *Koller* den Stöpsel mittels Gummibändchen an angeschmolzenen Haltehäkchen aus Glas. Außerdem änderte er den Glasstöpsel im oberen Teil, um ihn leichter drehen zu können. Schließlich erhielt noch der Behälter, der das Blut aufzunehmen hat, eine zweckmäßigere Form.

Die Kölbchen nach *Koller* haben nur einen Nachteil, daß sie etwas zu klein ausgefallen sind. Wir ließen uns die Kölbchen nach *Koller* von der Firma Wagner & Munz, München, Karlstraße 43, in der Größe der *Widmarkschen* anfertigen und sind seither restlos zufrieden, denn mit diesen Kölbchen kommt kein Eintauchen des Näpfchens in die Chromschwefelsäure in Betracht, und für die Titration kann man stets mit genügend Wasser verdünnen.

Die Kölbchen selbst sind stets mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser peinlichst zu reinigen, um sie frei von Fett und oxydierbarem Schmutz und Staub zu halten.

Ein genaues Abmessen der Dichromatschwefelsäure ist selbstverständlich notwendig. Erwärmt sich die Chromschwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser vor der Titration, so ist das Jodkali erst nach dem Erkalten zuzusetzen.

Der Jodkalizusatz ist in jede Flasche einzeln zu geben, und gleichmäßig, spätestens nach 1 min, ist mit dem Titrieren zu beginnen und die Titration schnell durchzuführen.

Für die Aufnahme der Kölbchen hat *Holzer* ein Klammerngestell beschrieben, das sehr zweckmäßig ist. Wir arbeiten stets im elektrisch heizbaren Trockenschrank, der genau auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann, und halten dies für praktischer wie die beschriebenen Wasserbäder, was übrigens schon von anderer Seite betont wurde.

Ein weiterer Untersuchungsbefund ist in seinen Resultaten nicht uninteressant und mahnt etwas zur Vorsicht. Die schwedischen Begründungs- und Vergleichsuntersuchungen wurden meist mit konzentrierten alkoholischen Getränken, vor allem mit Schnäpsen durchgeführt. Uns interessierte besonders der Blut-Alkohol-Gehalt nach kontrolliertem Biertrinken. Durch das Entgegenkommen einer Stuttgarter Burschenschaft stellten sich fünf Studenten freiwillig für Versuche zur Verfügung. Bezüglich der körperlichen Konstitution und Trinkfestigkeit wurden ebenfalls alle Wünsche berücksichtigt, so daß körperlich zwei kräftige, ein mittelkräftiger und zwei schwächliche bzw. zwei starke, ein mittelmäßiger und zwei schwache Trinker als Versuchspersonen ausgewählt wurden. Sämtliche Herren konnten eidesstattlich versichern, daß sie in den letzten 24 Stunden (worauf jeder vorher aufmerksam gemacht worden war) in keiner Form Alkohol zu sich genommen hatten. Die Gläser Bier wurden genau gezählt. Die Blutentnahme erfolgte aus der Fingerbeere mit Capillarröhrchen vor Beginn der Kneipe (abends 8 Uhr), eine Stunde nach Genuß des letzten Bieres (etwa 2 Uhr nachts) und schließlich nochmals zehn Stunden danach. Daß für die zweite Entnahme nicht wie sonst üblich eineinhalb Stunden, sondern nur eine Stunde nach Genuß gewartet wurde, dürfte bei dem ziemlich regelmäßigen Bierkonsum keine besondere Bedeutung haben.

Zur nachstehenden Tabelle ist zu bemerken, daß kein einziger der fünf Herren, auch die mit 19 und 18 Glas Bier nicht, einen auch nur schwach betrunkenen Eindruck machten. Lediglich eine gewisse Fröhlichkeit war nicht abzusprechen. Jedem Arzt hätten aber auch die beiden starken Trinker glaubhaft versichern können, daß sie höchstens 3—5 Glas Bier getrunken hätten. Außer einem einfachen belegten Brot (etwa nachts 11 Uhr) hatte keiner etwas zwischendurch genossen. Es bestand der bestimmte Eindruck, daß vier

	Körperliche Konstitution	Blutalkoholgehalt vor der Kneipe ‰	Blutalkoholgehalt am Schluß d. Kneipe ‰	Blutalkoholgehalt 10 h nach d. Kneipe ‰	Alkoholgehalt des Bieres %	Biermenge zu 6/20 l Glas
I	sehr kräftig	0,52 0,29 0,38	2,22 2,88 2,47	kam nicht zur Blutentnahme	3,8	19
II	mittelkräftig	0,57 0,18 0,21	1,50 1,30 1,47	0,43 0,14 0,20	3,8	18
III	sehr kräftig	0,20 0,12 0,16	2,20 1,85 1,97	1.10 0,99 Capillare zerbrochen	3,8	13
IV	schwächlich	0,29 0,12 Capillare zerbrochen	0,48 0,42 0,41	0,38 0,17 0,24	3,8	9
V	schwächlich	0,07 0,04 0,08	1,08 0,84 0,93	0,19 0,05 Capillare zerbrochen	3,8	6

der trinkfesten Herren noch imstande gewesen wären, ein Auto einwandfrei zu steuern. Wenn man deshalb häufig lesen kann, daß die Zahl 1,6‰ für alkoholbeeinflußt und 2,0‰ für stark alkoholbeeinflußt zu hoch gegriffen sind, so mag das wohl richtig sein, denn mit 13—18 Glas Bier kann man wohl auch von Alkoholbeeinflussung sprechen. Über die Auswirkung des Alkoholgenusses besagen aber diese Zahlen noch nichts. Bei einer Konzentration von über 2‰ nach *Goldhahn* ganz allgemein von „Trunkenheit" zu reden, dürfte auf alle Fälle zu weit gehen. Man wird auf der anderen Seite auch berücksichtigen müssen, ob z. B. ein Autolenker z. Zt. der Alkoholaufnahme körperlich und geistig noch frisch, oder bereits ermüdet und abgespannt war. Im letzteren Falle könnte sich eine geringere Alkoholkonzentration im Blut entsprechend schwerwiegender auswirken. Auffallend ist, daß die Versuchsperson mit 18 Glas Bier einen viel geringeren Blut-Alkohol-Gehalt aufwies, wie die mit 13 Glas Bier. Außerdem war der Blut-Alkohol-Gehalt nach 13 Glas Bier und zehn Stunden nach der Kneipe noch auffallend hoch. Ferner wirkten sich die neun Glas Bier bei dem schwächlich gebauten Herrn Nr. IV fast gar nicht aus, während die sechs Glas Bier bei Versuchspersonen Nr. V eine typische Steigerung des Blut-Alkohol-Gehalts hervorriefen. Man muß bedenken, daß die Versuchspersonen mit 18 und 19 Glas Bier gelegentlich auch einen „Ganzen" getrunken haben, wie überhaupt der Bierkonsum der einzelnen niemals ein annähernd gleichmäßiger war. Für die praktische Auswertung der Blut-Alkohol-Zahlen ist das bei Biergenuß aber von großer Bedeutung, und derartige Serienfeststellungen müssen noch in größerem Maßstabe durchgeführt werden.

Nicht ganz ohne Interesse dürften derartige Beobachtungen auch bezüglich der letzten Arbeit von *Widmark* über „Die Maximalgrenzen der Alkoholkonsumption" sein. Wir haben schon früher gezeigt, daß eine Konzentration von über 6‰ praktisch feststellbar ist. Gerade diese Intoxikation wurde glänzend überstanden.

Nun bleibt nur noch auf die interessanten juristischen Momente, die *Goldhahn* treffend zusammengestellt hat, hinzuweisen. Jede Blutentnahme bedarf der Einwilligung des Verletzten bzw. seines Vormundes.

Nur bei bewußtlos eingelieferten volljährigen Patienten kann sie erfolgen, zumal wenn sie der Arzt als ein diagnostisches Hilfsmittel betrachtet, das er im Interesse des Kranken anwenden muß. Die Wichtigkeit der Vornahme zeigt der Fall einer inneren Schädelblutung, die unberücksichtigt blieb, da der Kranke trotz geringem Alkoholkonsum nach Alkohol aus dem Mund roch. Eine Blut-Alkohol-Bestimmung hätte hier rasch Klärung gebracht. Die Blut-Alkohol-Bestimmung ist auch nicht nur auf den Führer des Autos und Kraftfahrzeuges bei einem Unglück auszudehnen, sondern auf alle Insassen und evtl. überfahrene Personen, die gelegentlich bei Trunkenheit direkt in ein Auto hineinlaufen.

Wenn Schweden derartige Untersuchungen so weit ausgebaut hat, daß jeder Arzt kleine Blechschachteln (zum Versand bereitgerichtet) mit Capillarröhrchen zur Verfügung hat, die er nur an das Med.-Chem. Institut der Universität Lund einzuschicken braucht, wo die Untersuchung kostenlos erfolgt, so wäre nur der Wunsch zu äußern, daß dieses Vorbild in Deutschland nachgeahmt würde. (Bei den fertigen Versandpackungen liegen ausführliche Protokolle, die der betreffende Arzt auszufüllen hat, so daß dem Untersuchungsamt alle wichtigen Daten zur Verfügung stehen.)

Leider war es unmöglich, auch noch besondere Fälle, wie z. B. den nicht stark ins Gewicht fallenden Einfluß einer Azetonämie oder die Bestimmung des Alkohols im Harn, die aber ungenauer ist wie die im Blut, zu erörtern. Da es oft sehr schwer sein wird, die Zeit der Alkoholaufnahme genau festzulegen, kann auch (bei bekanntem Körpergewicht) auf die ziemlich genau mögliche Berechnung des Alkoholkonsums verzichtet werden, zumal diese bei Biergenuß, der sich auf eine längere Zeit erstreckt, auf Schwierigkeiten stößt.

Zusammenfassend ist über die Mikromethode der Blut-Alkohol-Bestimmung nach *Widmark* zu sagen, daß diese Methode äußerst brauchbar ist, gute Anhaltspunkte liefert und wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit wohl jeder anderen Bestimmungsmethode mindestens gleichzusetzen, ja sogar meist vorzuziehen ist. Die Modifikation der *Nicloux*schen Alkoholbestimmung nach *R. M. Mayer* bedarf erst noch einer weiteren Nachprüfung. Wenn alle Berufenen dazu beitragen, die Mikromethode nach *Widmark* immer weiter auszubauen, so erhält diese ganz allgemein jene Bedeutung, wie es die erfolgreiche Arbeit *Widmarks* auf diesem Gebiete verdient.

Nachschrift: Nachdem dieser Vortrag längst angemeldet und die Niederschrift druckfertig war, erschien am 1. Juni d. J. eine Arbeit von *Heiduschka* und *Flotow**), in der verschiedene unserer obigen Vereinfachungen in ähnlicher oder gleicher Weise genannt werden; so der Verzicht auf die Torsionswaage (dafür Abmessung mit Capillarpipetten), auf ein Spezialwasserbad und die zweckmäßigere Verwendung von Blut, das mittels Venülen entnommen wird.

Literatur.

E. M. P. Widmark, Eine Mikromethode zur Bestimmung von Äthylalkohol im Blut, Biochem. Ztschr. **131**, H. 5/6 [1922]. — *E. M. P. Widmark*, Blutproben für gerichtsmedizinische Alkoholbestimmungen, ebenda **218**, 465 [1930]. — *E. M. P. Widmark*, Alkoholdosis und Berauschungsgrad, Intern. Ztschr. gegen den Alkoholgenuß **1930**, H. 5. — *E. M. P. Widmark*, Zur Frage nach dem Übergang des Alkohols in den Harn durch Diffusion, Biochem. Ztschr. **218**, H. 4—6 [1930]. — *E. Sjövall*, Die Widmarksche Blutprobe auf Alkohol, Mediz. Welt **1931**, Nr. 26/27. — *E. M. P. Widmark*, Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtsmedizinischen Alkoholbestimmung, 1932, Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, neue Folge, Heft 11. — *R. M. Mayer*, Zur Methodik der Alkoholbestimmung, Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. **18**, H. 6 [1932]. — *J. Koller*, Zur Technik der quantitativen Alkoholbestimmung im Blut nach der Methode von Widmark, ebenda **19**, H. 6 [1932]. — *R. Goldhahn*, Blutalkoholbestimmung bei Unfällen, Klin. Wchschr. **1932**, Nr. 44. — *J. Peltzer*, Die Alkoholbestimmung im Blut, Chem.-Ztg. **1933**, Nr. 10, S. 93. — *R. Goldhahn*, Feststellung von Trunkenheit bei Unfällen mittels Blutalkoholbestimmung, Dtsch. Ztschr. f. Chirurgie **239**, H. 5—6 [1933]. — *F. J. Holzer*, Zur Technik der Alkoholbestimmung im Blut, Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. **20**, H. 4 [1933]. — *E. M. P. Widmark*, Die Maximalgrenzen der Alkoholkonsumption, Biochem. Ztschr. **259**, H. 4—6 [1933]. — *A. Heiduschka* u. *E. Flotow*, Alkoholbestimmung im Blut, Pharmaz. Zentralhalle **1933**, Nr. 22, S. 329.

[A. 85.]

*) Pharmaz. Zentralhalle Nr. 22, S. 329 [1933].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Geh. Reg.-Rat Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Wohl, o. Prof. für organische Chemie und Technologie an der Technischen Hochschule Danzig, feiert am 3. Oktober seinen 70. Geburtstag.

Ernannt: Oberreg.-Rat Dr. Riehm zum Direktor der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin, als Nachfolger von Geh.-Rat Prof. Dr. Dr. O. Appel[1]).

Dr. K. Baumann, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes in Recklinghausen, ist nach Erreichung der gesetzlichen Altersgrenze zum 1. Oktober in den Ruhestand getreten.

Gestorben ist: Dr. O. Emmerling, früherer ao. Prof. für Chemie an der Universität Berlin, in Sondershausen im 81. Lebensjahr.

Ausland. Dr. A. Friedrich erhielt die Lehrberechtigung für medizinische Chemie unter besonderer Berücksichtigung der analytischen Chemie in der medizinischen Fakultät der Universität Wien.

Dr. A. Weissberger ist die Assistentenstelle am Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig zum 31. Oktober gekündigt worden, und er wird einem Ruf am Dyson Perrins Laboratory, Universität Oxford, folgen.

Gestorben ist: Prof. H. G. Söderbaum, Vorsitzender des Nobel-Komitees für Chemie, Stockholm, im Alter von 71 Jahren.

[1]) Vgl. diese Ztschr. 46, 483 [1933].

NEUE BÜCHER

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

Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Von J. D'Ans. (Texteil 2540. — Tafelteil: 31 Löslichkeitsdiagramme mit dazugehörigen Erläuterungen.) Herausgegeben von der Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H., Berlin. Verlagsgesellschaft für Ackerbau m. b. H., Berlin. Text- und Tafelteil RM. 24,—.

Es ist überaus dankenswert, daß die Kali-Forschungsanstalt eine kritische Sammlung aller Arbeiten auf dem Gebiet der ozeanischen Salzablagerungen veranlaßt hat. Sie konnte für diese Bearbeitung keinen Berufeneren als *D'Ans* finden, der selbst die *Van 't Hoff*schen Untersuchungen weitergeführt hat. Das vorliegende Werk umfaßt die außerordentlich große Zahl der Löslichkeitsangaben über die wäßrigen Salzsysteme der Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums, Magnesiums und Calciums. Sie sind einheitlich umgerechnet auf „Gewichtsprozente" und auf „Mole 1000 H_2O". Mit Hilfe dieser Zahlen wurden ausgezeichnete Kurven auf Millimeterpapier gezeichnet und auf Tafeln gesondert gebunden, was ihre Benutzung sehr bequem macht. Bei den Lösungen komplizierter Natur wurde die alte Darstellung in einem Achsenkreuz gewählt. Als Projektion eines räumlichen Körpers kann die Löslichkeit hierdurch nicht vollständig wiedergegeben werden. In ausgezeichneter Weise sind auch in besonderen Kapiteln die Methoden

anderer Darstellungsarten und ihre Benutzung wiedergegeben. Das Ganze ist ein sehr wertvolles Werk über die *Van 't Hoff*schen Untersuchungen ozeanischer Salzablagerungen und alles dessen, was damit zusammenhängt. Dem Referenten erscheint es jedoch notwendig, daß als Ergänzung noch die von ihm herrührende Darstellung der Löslichkeit durchgeführt wird, wie sie jetzt für komplizierte Salzlösungen fast durchweg benutzt wird. *Van 't Hoff* schrieb ihm am 6. November 1906: „Ihr Prinzip: Konstanz der Molekülsumme der Salze, ist mir sehr einleuchtend und bringt eine höchst willkommene Vereinfachung." Es dürfte deswegen auch im Sinne *van 't Hoffs* sein, die einfachste Darstellung für seine Untersuchung zu wählen. Hierbei ist nicht etwa daran gedacht, noch einmal sämtliche Zahlenwerte umzurechnen, sondern nur diejenigen, soweit es nicht schon geschehen, die sich aus den Kurven der Tabellen als beste Werte für bestimmte Punkte ergeben.

E. Jänecke. [BB. 136.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung vom 22. Juni 1933 im Pharmakologischen Institut der Universität. Vorsitzender: Dr. A. Buß. Schriftführer: Dr. M. Pflücke.

Geschäftliche Sitzung: Dr. Buß, Berlin, gibt bekannt, daß er vom Vorsitzenden des Vereins, Prof. Duden, beauftragt wurde, die Geschäfte des Bezirksvereins als Vorsitzender bis auf weiteres weiterzuführen und sich die geeigneten Mitarbeiter selbst auszuwählen. Weiterhin berichtete der Vorsitzende über das Ergebnis und den Verlauf der 46. Hauptversammlung.

Anschließend Vortrag Dr. Walter Schmidt, Bitterfeld: *„Die Entwicklung der Leichtmetalle Elektron und Hydronalium."*

Elektron oder Elektronmetall, das leichteste Nutzmetall (mittl. spez. Gew. 1,8 gegen 2,7 für Al) besteht zu etwa 90% aus Mg, der Rest sind wechselnde Mengen von Sn und Mn. Magnesium kann heute billiger erzeugt werden als Aluminium, daher ist der Verkaufspreis für Elektron dem Rauminhalt nach niedriger als der des Aluminiums.

Elektron wird als Guß (Sand-, Kokillen-, Spritzguß) sowie in Form von Stangen, Streifen, Profilen, Rohren, Drähten und Blechen geliefert. Es kann gegossen, gepreßt, gezogen, gewalzt, genietet oder geschweißt werden. Als Schweißmittel wird eine Mischung von Kaliumfluorid und Lithiumchlorid verwendet. Das Metall läßt sich gut mit spanabhebenden Werkzeugen bearbeiten, da es eine hohe Festigkeit hat. In den in der Technik üblichen Querschnitten ist es nicht brennbar, nur Spänchen kommen in Brand, wenn das Material regelwidrig mit stumpfem Stahl behandelt wird; es werden ohne Gefahr monatlich 30 t Elektronspäne in der europäischen Industrie erzeugt. Wasser ist allerdings gefährlich zur Löschung eines Elektronbrandes, weil es sofort zerlegt wird, auch darf das Metall nicht in feuchtem Sande gegossen werden; es empfiehlt sich ein Zusatz von Schwefel, Borsäure oder Methylenglykol. Es ist in letzter Zeit gelungen, unter Vermeidung der Verunreinigung des Metalls durch Oxyde und Nitride, Elektron praktisch wasserbeständig zu machen. Gegen alkalische Lösungen ist es fast unempfindlich, jedoch nicht widerstandsfähig gegen Säuren und Salzlösungen, weshalb vorteilhaft die Korrosion durch geeignete Schutzanstriche oder durch Beizen des Metalls verhindert wird.

Infolge seines niedrigen spez. Gewichtes und seiner hohen Widerstandsfähigkeit findet Elektronmetall seit Jahren ausgedehnte Verwendung, vor allem im Automobil- und Flugzeugbau für Motor- und Fahrzeugteile. So wird es wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit zu Kolben für hoch beanspruchte Renn- und Flugmotoren verwendet. Für Teile von Textil-, Werkzeug- und tragbaren Maschinen, die leicht sein müssen und doch hoch beansprucht werden, findet es ebenfalls Verwendung wie auch für Teile von Ölpumpen, Staubsaugern, Schreibmaschinen, Drucklufthämmern, für Tanks, Bleistiftspitzer, Brieföffner usw. Bei Omnibussen mit Elektronrädern zeigte sich eine um 60% größere Abnutzungszeit der Gummireifen als bei Stahlrädern. Bei Verwendung von Rädern aus Elektron für Straßenbahnwagen sollen die Weichen weniger abgenutzt werden. Das zur Zeit größte Elektrongußstück ist ein Dieselmotorgehäuse von 355 kg Gewicht.

Unter der Bezeichnung Hydronalium[1]) (spez. Gew. 2,63 bis 2,59) wird eine Anzahl von Legierungen auf Aluminiumbasis zusammengefaßt. Diese sollen ungefähr 5 bis 12% Magnesium sowie einige zehntel Prozent Silicium oder Mangan enthalten. Durch den Zusatz von Mangan gelang es, das Eisen zu entfernen, das schon in Mengen von fünf bis sechs hundertstel Prozent Korrosionen verursachen kann. Deshalb stellt das Hydronalium einen wesentlich wertvolleren Werkstoff dar als das seit dreißig Jahren bekannte Magnalium, das etwa die gleiche Zusammensetzung hat. Weiterhin wurde versucht, eine erhöhte Korrosionsfestigkeit durch Homogenisierung des Metalls zu erreichen. Dies wird durch Anlassen erreicht, wobei wahrscheinlich das Al_3Mg_2 in das Aluminiumgitter eintritt, alle Kristalle alsdann das gleiche Potential aufweisen und eine interkristalline Korrosion, wie sie beim Magnalium auftritt, vermieden wird. Das Metall erweist sich besonders gegen Seewasser beständig sowie auch gegen Soda- und Seifenlösungen. Nach den Angaben der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt nehmen Festigkeit und Dehnung unter Einwirkung von Salzwasser wesentlich weniger ab als bei Rein- oder Duraluminium. Hydronalium kommt in Form von gepreßten und gezogenen Stangen, Profilen, Rohren und Drähten, Gesenkpreßteilen, Schmiedestücken, Blechen, Bändern sowie auch als Sand-, Spritz- und Kokillenguß in den Handel. Es läßt sich gießen, schweißen (autogen und elektrisch), kalt verformen, nieten und auch mit spanabhebenden Werkzeugen bearbeiten, schleifen und polieren. Zum Schweißen wird das Spezialflußmittel Autogal empfohlen. Die Festigkeit autogen geschweißter Nähte liegt bei Blechen zwischen 85—95% der Ausgangswerte, die Dehnung bei 2—5%. Daß eine Vergütung durch Wärmebehandlung nicht erforderlich ist, wird als ein besonderer Vorzug angesehen. Zur Nietung sind besondere Legierungen zu verwenden, um eine örtliche Korrosion an den Nietstellen zu vermeiden. Als Schmiermittel bei der Bearbeitung sind Petroleum, Seifenwasser oder Bohröl geeignet.

Wegen seiner hohen Korrosionsbeständigkeit und der Verarbeitungsmöglichkeit im kalten Zustande ohne Veredelung hat das Hydronalium einen vielseitigen Gebrauch gefunden. So haben sich Flugzeugschwimmer und Boote ohne Schutzanstrich mehrere Jahre unverändert gehalten. Die Verwendung des Metalls ohne Schutzanstrich erscheint besonders für Flugzeuge von Bedeutung, da ein mittelgroßes Flugzeug etwa 200 kg Lack benötigt. Weiterhin werden Türschlösser und -griffe für Eisenbahnwagen, Karosserieprofile, Außenbordmotore, Bullaugen u. a. m. aus Hydronalium hergestellt.

Einige mechanische Eigenschaften beider Legierungen:

	Elektron			Hydronalium		
	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung %	Dauerbiegefestigkeit kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung %	Dauerbiegefestigkeit kg/mm²
Gepreßt . . .	25—42	2—18	9—13	23—40	16—22	13—14
Geschmiedet .	—		—	38—44	12—18	11—12
Gegossen		—				
Sand-Guß . .	15—20	2—8	5—8	16,5—19	2—5	ca. 6
Kok.-Guß . .	20—23	6—10	6,5—7	23—37	5—15	6—8
Spritz-Guß .	10—17	ca. 2	—	20—22	ca. 15	—
Bleche	19—40	1—14	7—11	31—42	7—22	—

Im Anschluß an die Sitzung vereinigte sich die Mehrzahl der Teilnehmer zu einer Nachsitzung im nahegelegenen Restaurant „Zum Heidelberger".

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Nachahmenswerte Hilfe für stellungslose Akademiker.[2])

Herr Prof. Feist, Göttingen, teilt uns mit, daß im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Göttingen drei Arbeitsplätze für stellungslose Chemiker (Organiker) zur Verfügung gestellt werden.

[1]) Chem. Fabrik 6, 254 [1933]. *E. R. Thews*, Chem.-Ztg. 57, 501 [1933].

[2]) Vgl. diese Ztschr. 46, 495, 556 u. 581 [1933].

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.