

- 48) Jervis, Chem. News **86**, 223. Chem. Zentralbl. 1902, II, 1430.
- 49) Duffy, Chem. News **87**, 289. Chem. Zentralbl. 1903, II, 313.
- 50) Johnson, J. Am. Chem. Soc. **28**, 862. Diese Z. **10**, 583 (1897). Chem. Zentralbl. 1906, II, 819.
- 51) de Koninck und Winiwarter, Bil. Soc. Chim. Belg. **22**, 104. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1647. Stahl u. Eisen 1908, II, 1438.
- 52) Coffin und Dhuique-Mayer, Moniteur scient. [4] **22**, I, 88. Chem. Zentralbl. 1908, I, 986.
- 53) Brearley, Chem. News **81**, 91. Chem. Zentralbl. 1900, I, 689.
- 54) Jaboulay, Rev. chim. pure et appl. **9**, 178. Chem. Zentralbl. 1906, II, 164/Ugine.
- 55) Neumann, Stahl u. Eisen 1908, I, 128. Chem. Zentralbl. 1908, I, 888.
- 56) Mars, Stahl u. Eisen 1909, II, 1155. Chem. Zentralbl. 1909, II, 654.
- 57) Hull, Chem. News **101**, 193. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1941. Chem.-Ztg. 1910, 509.
- 58) Jene, Chem.-Ztg. **29**, 309. Chem. Zentralbl. 1905, I, 1274.
- 59) Blount, Analyst **25**, 141. Chem. Zentralbl. 1900, II, 287.
- 60) Johnson, J. Am. Chem. Soc. **30**, 773. Chem. Zentralbl. 1908, II, 199.
- 61) Isham und Aumer, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1236. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1207.
- 62) Dennstedt und Klünder, Chem.-Ztg. 1910, 485.
- 63) Blount und Levy, Analyst **34**, 88. Chem. Zentralbl. 1909, I, 1349.
- 64) Danford, The Iron age 1909, 1120. Chem. Zentralbl. 1909, II, 1502.
- 65) Trautmann, Z. anal. Chem. 1910, 360.
- 66) Sauer, Z. anal. Chem. **12**, 32, 178.
- 67) Mixter, Z. anal. Chem. **12**, 212.
- 68) Weil, Berl. Berichte **43**, 149 (1910. Chem.-Ztg. 1910, R. 145.
- 69) Dennstedt und Häbler, Berl. Berichte **43**, 1197 (1910). Chem. Zentralbl. 1910, I, 2032.
- 70) Auchy, J. Am. Chem. Soc. **20**, 528. Chem. Zentralbl. 1898, II, 503.
- 71) Mabery, J. Am. Chem. Soc. **20**, 510. Chem. Zentralbl. 1898, II, 503.
- 72) Mai, Inaugural-Diss., München 1906.
- 73) Farlane und Gregory, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1353.
- 74) Aupperle, J. Am. Chem. Soc. **28**, 858. Chem. Zentralbl. 1906, II, 818.
- 75) Pouget und Chouchak, Bil. Soc. Chim. **3**, 75. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1088.
- 76) Reis, Stahl u. Eisen 1894, II, 591.
- 77) F. Wüst, Metallurgie **7**, 321 (1910).
- 78) Hintz und Weber, siehe Treadwell Quant. Anal. (1907), 355.
- 79) Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse.

[A. 203.]

Tote Räume.

VON RAPHAEL ED. LIESEGANG.

Neurologisches Institut, Dr. L. Edinger, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 26./8. 1909.)

Liebreich hatte 1889 den Begriff „toter Raum“ eingeführt für ein lokales Versagen gewisser chemischer Reaktionen. Z. B. bei der Chloro-

formbildung aus Natriumcarbonat und Chloralhydrat oder bei der Abscheidung von Jod aus Jodsäure in Gegenwart von schwefliger Säure. Er nahm an, daß in der Nähe fester Wände und freier Oberflächen die Beweglichkeit der Moleküle behindert, und daß infolgedessen die Reaktion inhibiert sei¹⁾. B u d d e hielt es 1891 für unmöglich, daß eine freie Oberfläche imstande sein sollte, die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle auf eine Entfernung von der Größenordnung eines ganzen Millimeters hin zu beschränken. Denn die Dicke der besonderen Oberflächenschicht an der Grenze einer Flüssigkeit sei doch nur von der Ordnung einer molekularen Wirkungssphäre. Er vermutete vielmehr, das Phänomen darauf zurückführen zu können, daß Emulsionen (bei dem Chloroformexperiment, mit welchem er sich allein beschäftigte) eine selbstständige Oberflächenspannung besitzen²⁾. Eine Vermutung von Quincke, daß die schweren Chloroformtröpfchen beim Fall in der umgebenden Flüssigkeit Wirbelbewegungen erzeugen und sich dadurch von der Grenzfläche der Flüssigkeit entfernen³⁾, konnte Liebreich durch den Hinweis darauf widerlegen, daß der Chloroformnebel in horizontal liegenden Capillaren nur in der Mitte des Flüssigkeitsfadens auftritt. Wie sich dabei mikroskopisch leicht nachweisen läßt, sind es feine Punkte, nachher kleine Tröpfchen, welche ruhig an ihrem Bildungsort verharren. Die Flüssigkeitsenden bleiben frei von der Trübung. Und wenn bei der Jodsäurereaktion nur im Zentrum einer Kugel oder im Zentrum einer Röhre die blaue Farbe der indizierenden Jodstärke auftritt, während der tote Raum hinter einer ganz scharfen Grenze farblos bleibt, so ist hier auch der Vorgang der Senkung ausgeschlossen⁴⁾.

Ein Pendant zu letzterem bildet der folgende Versuch: Ein Glasrohr von wenigen Zentimetern Länge wird gefüllt mit einer (z. B. 10%igen) Gelatinelösung, welcher eine kleine Menge Chlornatrium zugesetzt worden war. Nach dem Erstarren wird sie eingelegt in eine stärkere Silbernitratlösung. Diese diffundiert von beiden Seiten unter Chlorsilberbildung ein. In der Mitte der Röhre bleibt aber eine Zone von mehreren Millimetern Breite klar. Es ist nachher wohl Silbernitrat dort zu finden, aber kein Chlorid. Die Entstehung dieses im Innern liegenden toten Raumes ist darauf zurückzuführen, daß das Chlornatrium nicht unbeweglich in der Gallerte liegen bleibt, wenn das Silbernitrat einwirkt. Es diffundiert dorthin, wo Chlor durch Fällung aus der Lösung geschafft wird.

Ist der in der Gelatinegallerte befindliche Körper darin nicht diffusibel, so entsteht kein toter Raum. Z. B. nicht in einem Rohre, welches mit Albumin und Gelatinelösung gefüllt war, und in welchem durch Metaphosphorsäure eine Trübung erzeugt wird. Der tote Raum wird so zum Kriterium der Diffusibilität in dem betreffenden Milieu.

Läßt man Silbernitratlösung in ein Rohr mit Kaliumbichromat-Gelatinegallerte eindiffundieren, so bleibt wie beim Chlorsilber in der Rohrmitte

1) Z. physikal. Chem. **5**, 529 (1889).

2) Z. physikal. Chem. **7**, 600 (1891).

3) Verh. naturh. med. Ver. Heidelberg 1891.

4) Z. physikal. Chem. **8**, 103 (1891).

die chemische Reaktion wegen Fehlens der einen Komponente aus. An den Rohrenden liegt aber das Silberchromat bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen nicht in zusammenhängender Form, sondern es zeigen sich überall Lücken in rhythmischen Abständen. Die Breite dieser Lücken, welche zwar Silbernitrat, aber kein Silberchromat enthalten, kann zwischen kleinen Bruchteilen eines Millimeters und einem Zentimeter schwanken. Äußerlich scheinen sie den vorher erwähnten toten Räumen identisch. Ihrer Entstehung nach sind sie es aber durchaus nicht. Man wird sie überhaupt nicht als solche bezeichnen dürfen, wenn man unter totem Raum einen solchen versteht, in welchem die betreffende chemische Reaktion nicht stattfindet. Es ist hier wie bei jeder Niederschlagsbildung ganz streng der eigentliche chemische Prozeß: die Silberchromatbildung zu trennen von der zweiten physikalischen Phase: der Fällung, die das Sichtbarwerden der Reaktion bedingt, d. h. von dem Zusammentritt der Moleküle des neu gebildeten Körpers zu größeren Molekülkomplexen. In all den Zwischenräumen ist auch die erste Phase: die Silberchromatbildung, vorhanden gewesen; nur zieht sich das zuerst in diffusibler, übersättigter Lösung befindliche Silberchromat auf bevorzugten Stellen zusammen: dorthin, wo jeweils für den betreffenden Pezirk zuerst die metastabile Grenze erreicht wurde. — Macht man übrigens diese Unterscheidung zwischen den beiden Lückenarten, so ist es fraglich, ob die Liebreichschen Gebilde wirklich zu den reaktionslosen Räumen zu rechnen sind. Sie können ihre Entstehung der Funktion einer zweiten Phase verdanken.

Man wird zuerst geneigt sein, zu bemerken, daß hier besonders komplizierte Versuchsanordnungen gewählt wurden, welche bei irgendwelchen praktischen Vorkommnissen kaum in Betracht kommen dürften. Es ist aber beim jetzigen Aufblühen der Kolloidwissenschaft (— es sei mit Fleiß das Beschränkende des Ausdruckes Kolloidchemie vermieden —) zu erwarten, daß immer häufiger Reaktionen im gallertigen Milieu verwendet werden. Bei der chemischen Färbung histologischer Präparate hat die Nichtbeachtung solcher Lückenbildung bisher häufig genug irreführt. Der Rhythmus von Niederschlag und Lücke, welcher bei der Imprägnierung z. B. eines peripheren Nerven mit Silberchromat entsteht, und welchen man früher für Anzeichen einer präexistierenden Schichtung („Fromansche Linien“) im organischen Kolloid ansah, betrachtet man zwar glücklicherweise jetzt ziemlich allgemein als ein Artefakt. Aber bezüglich der nichtrhythmischen Lücken ist der Argwohn noch nicht groß genug.

Wie sich übrigens in solchen Fällen die künstlich in organisierte Materie gebrachten Chemikalien verhalten, tun es vielfach auch die natürlich darin vorkommenden. Dadurch sind z. B. die rhythmisch aufeinander folgenden kalkarmen Zonen in manchen Knochen zu erklären. Die physikalische Biochemie hat besonders mit solchen Möglichkeiten zu rechnen, weil ein überwiegend großer Teil der Reaktionen ihres Gebietes im gallertigen Milieu verläuft. [A. 196.]

Duplik an F. Henrich.

Von E. HINTZ und L. GRÜNHUT.

(Eingeg. 12./10. 1910.)

Auf die Ausführungen von F. Henrich¹⁾ erwidern wir das Folgende:

1. Henrich hat in den Gasen des Wiesbadener Kochbrunnens, deren Zusammensetzung er selbst als schwankend bezeichnet, 0,58 Maß-% Methan gefunden, während sich uns ungefähr zwei Jahre zuvor 0,26 Maß-% ergeben hatten. Die direkten Analysenzahlen waren:

	Hintz u. Grünhut ²⁾	Henrich ³⁾
	a	b
Angewandtes Gas	95,1 ccm	100 ccm 100 ccm
Gefunden: CO ₂	0,0032 g	0,0068 g 0,0069 g
H ₂ O nicht bestimmt		0,0056 g 0,0054 g

Auf Grund dieser Analysendifferenz von rund 3 mg in der Kohlenstoffbestimmung zieht uns Henrich nach wie vor des falschen Analysierens. Wir überlassen das Urteil über die Berechtigung dieses Vorwurfes den Lesern. Wahr ist freilich, daß diese 3 mg eine relative Differenz von etwa 100% bedingen. Wir änderten deshalb die bei der Analyse gebrauchte Apparatur und Arbeitsweise derart ab, daß man bequem mit der 10- bis 15fachen Menge des Ausgangsmaterials operieren kann, den relativen Fehler also entsprechend einzuschränken vermag⁴⁾. Der Leser möge gleichfalls entscheiden, ob das eine Verbesserung ist, oder ob die Argumentation Henrichs richtig ist, der ausführt, eine Verbesserung läge nicht vor, denn er selbst hätte auch bei geringer Einwaage richtige Ergebnisse erhalten.

2. Henrich sieht die wesentliche Verbesserung der elementar-analytischen Methanbestimmung in der von ihm und — unabhängig von ihm, wie bereits früher⁵⁾ erwähnt — auch von uns gewählten größeren Länge des Verbrennungsrohres. Unsere Bemerkungen hierzu hat er in seiner Antwort an uns übergangen. Wir weisen darauf hin, daß dieses, nach Henrich ausschlaggebende Moment von ihm in seiner ausführlichen Abhandlung über die Wiesbadener Quellengase in den Berl. Berichten nicht erwähnt, geschweige denn in seiner Bedeutung hervorgehoben wurde. Er kommt darauf, nach Erwähnung in seinem Briefe an den einen von uns, in der Öffentlichkeit erst in diesem Jahre⁶⁾ zurück.

3. Wir hatten bei unserer ersten, mit 95,1 ccm Gas ausgeführten Analyse uns auf die elementar-analytische Kohlenstoffbestimmung beschränkt, die Wasserstoffbestimmung aber nicht quantitativ durchgeführt, weil dieselbe nach unseren Erfahrungen bei so kleinen Mengen unsicher erschien. In der Tat dürften die Fehlerquellen bei Mengen von 5–6 mg gewogenen Wassers recht erheblich ins Gewicht fallen. Wir geben gern zu, daß

¹⁾ Diese Z. **23**, 1809 (1910).

²⁾ Jahrbücher des naussauischen Vereins für Naturkunde **60**, 53 (1907).

³⁾ Berl. Berichte **41**, 4205 (1908).

⁴⁾ Z. anal. Chem. **49**, 25 (1910).

⁵⁾ Diese Z. **23**, 1309 (1910).

⁶⁾ Diese Z. **23**, 442 (1910).