

Konstruktion von Elektroden aus Glanzplatin und Meßmethoden mit denselben.

Von Dr. A. EILERT, Braunschweig.

(Eingeg. 2./6. 22.)

Die Versuche der Wissenschaft und Technik, das Platin durch andere Metalle oder durch Metallegierungen zu ersetzen, sind so alt wie die Verwendung des Platins selbst. So wurden von Classen schon vor einer Reihe von Jahren Nickel und Silber an Stelle von Platin Kathoden bei der Elektroanalyse mit Erfolg benutzt. Brunck¹⁾ hat gezeigt, daß Tantal in vielen Fällen ein vollwertiger Ersatz für Platin ist. In einigen Fällen scheint auch Wolfram²⁾ als Kathodenmaterial verwendbar zu sein. — Alle Versuche jedoch, einen weitreichenden Ersatz für die Platinanode zu schaffen, sind, soviel ich sehe, bisher gescheitert, wenngleich passiviertes Eisen und geschmolzenes Eisenoxyd in einzelnen Fällen in der Industrie gute Dienste leisten können. Der Grund dafür liegt darin, daß sich die oben genannten Metalle oder auch Metallegierungen entweder anodisch lösen oder sich mit einer Oxydschicht bedecken, die den Stromdurchgang verhindert. — Ein Kruppscher Chromnickelstahl (V2A-Stahl) erwies sich neuerdings gegen Salpetersäure und Schwefelsäure auch in statu nascendi als so widerstandsfähig, daß Roth³⁾ die Verbrennungsbombe aus Flußstahl mit 120 g schwerem Platineinsatz durch eine einfache homogene Bombe aus V2A-Stahl ersetzen konnte. — Einen ganz andersartigen Platinersatz für gewisse Zwecke fand Roth⁴⁾ im Anschluß daran in bromiertem Feinsilber. Silber-Silberbromid ist bisher mit bestem Erfolg an Stelle von Platin in Verbrennungsbomben und in Leitvermögensgefäßen benutzt worden⁵⁾.

Im Laboratorium von Ostwald⁶⁾ sind Wasserstoffelektroden verwendet worden, die an Stelle von Platinblech ein dünnes, auf Glas aufgelagertes Iridiumhäutchen aufwiesen. Eine derartige Anordnung ist, abgesehen von ihrer Wohlfeilheit, zweifellos äußerst zweckmäßig, einerseits deswegen, weil eine durchdringende Sättigung des Metalls mit dem benutzten Gase um so schneller erfolgen kann, je dünner die Metallfolie ist, andererseits aber auch deswegen, weil Polarisationen im Inneren dickerer Metallplatten nicht nur leichter möglich sind, sondern auch viel schwerer daraus zu entfernen sind als aus dünner Folie. Diese Elektroden leiden aber, wie Ostwald hervorhebt, an dem Übelstand, daß an der Stelle, an der das mit Iridium überzogene Glasröhrchen von einem zweiten Glasrohr umfaßt wird, sich leicht Sprünge im Glase einstellen, wodurch man gezwungen ist, in das zweite Rohr von vornherein Wachskolophonium einzutragen, um sich so einigermaßen gegen die sich sonst ergebenden Fehler zu schützen.

Roth wies mich darauf hin, daß Washburn⁷⁾ bei Gelegenheit von Leitfähigkeitsmessungen große induktionsfreie Widerstände das durch hergestellt hatte, daß er in die Enden eines Glasstabes je ein Platindrähtchen einschmolz, mit einer Glanzplatinlösung⁸⁾ eine Verbindungslinie zwischen diesen beiden Drähten zog und nach vollkommenem Trocknen der Flüssigkeit den Stab bis zu starker Rotglut erhitzte. Das dabei entstehende glänzende Platinband ist nach des Autors Angabe ein äußerst konstanter Widerstand. — Auch von anderen Forschern liegen Versuche über Erzeugung und Verwendung dünner, auf Glas erzeugter Platinhäutchen vor⁹⁾. Abgesehen von der Verwendung dünner Platinhäutchen, die auf anderem Material niedergeschlagen sind, in der Stickstoffindustrie, ist es über Ansätze, dieselben bei der Konstruktion physikalischer und Laboratoriumsapparate zu verwenden, bisher nicht hinausgekommen. Der Grund dafür liegt einerseits darin, daß der Kontakt zwischen Metallhäutchen und äußerem Stromkreis, wie im Falle des vorher erwähnten Iridiumhäutchens, Schwierigkeiten machte, oder aber der Apparatebau selbst auf neuer Grundlage erfolgen mußte, oder auch die Meßmethoden in zweckentsprechender Weise abgeändert werden mußten. Diese Schwierigkeiten zu überwinden, war das Ziel dieser Arbeit.

Die Herstellung des Platinhäutchens geschah in der Weise, daß der mit dem Metall zu bedeckende Glaskörper mit einer Lösung von Glanzplatin¹⁰⁾ überzogen und nun sogleich unter lebhaftem Hin- und Herbewegen in dem heißen, von einer nichtleuchtenden Bunsenflamme

aufsteigenden Luftstrom getrocknet wurde. Hieran schloß sich sofort die weitere Erhitzung in der Spitze der gleichen Flamme, bis das Glas anfang, weich zu werden. Ein früheres Abbrechen des Erhitzens hat zur Folge, daß das Platinhäutchen der Glaswand nicht fest genug anhaftet, was ja ohne weiteres verständlich ist¹¹⁾.

Schmilzt man in das eine Ende eines Glasrohres ein Platindrähtchen ein, überzieht von der Einschmelzstelle aus das Glasrohr auf seiner Außenfläche mit Glanzplatin in oben beschriebener Weise und gibt in das Rohr einen Tropfen Quecksilber, so beobachtet man, daß zwischen Quecksilber und Platinhäutchen entweder überhaupt keine Leitung oder doch nur eine momentane oder sehr schlechte besteht. Der Grund dafür geht aus Fig. 1a, worin das Glanzplatinhäutchen punktiert gezeichnet ist, deutlich hervor. Glanzplatinhäutchen und Platindräht berühren sich bei dieser Anordnung nur in unendlich dünner Schicht, nämlich der Schichtdicke des Platinhäutchens. Der Widerstand wird daher an dieser Stelle unendlich groß.

Nach dieser Überlegung mußte, wenn man das Glanzplatinhäutchen dem Glasrohr nicht außen, sondern innen auflagerte (Fig. 1b), guter

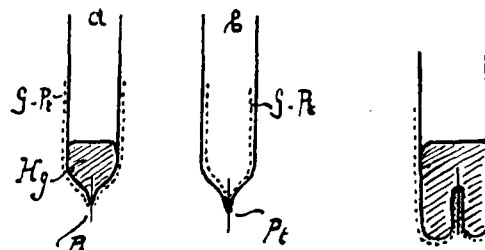


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

Fig. 2.

Kontakt zu beobachten sein, da sich Platindräht und Glanzplatinhäutchen jetzt in großer Fläche berühren. Tatsächlich war der Kontakt ausgezeichnet. Dennoch kann diese Anordnung für den Apparatebau nicht als geeignet angesehen werden, da es einerseits nicht gelingt, auf der Innenseite von einseitig geschlossenen Glasröhren Platinhäutchen zu erzeugen, die der Glaswand genügend fest anhaften (das Glasrohr würde bei der benötigten Temperatur in sich zusammenfallen), andererseits aber auch die Stromzu- bzw. -abführung schwer zu bewerkstelligen ist.

Es lag der Gedanke nahe, beide Wege, von denen der erste zu guten Glanzplatinhäutchen, der zweite zu gutem Kontakt führt, zu kombinieren. Das gelang mir in der Tat dadurch, daß ich den eingeschmolzenen Platindräht in der Hitze mitsamt dem anhaftenden Glase in das Innere des Glasrohres hineindrückte, und nun von dieser in einer Vertiefung der Glasoberfläche liegenden Einschmelzstelle aus die Oberfläche mit Glanzplatin überzog. (Fig. 2.)

In dieser Weise hergestellte Elektroden sind für Messungen von Potentialdifferenzen und Leitfähigkeiten, also auch für konduktometrische und elektrometrische Titrations unbedingte Zuverlässigkeit.

Die nächste Aufgabe war nun die Konstruktion von Apparatstypen, in denen diese Elektroden zweckmäßig angeordnet waren. Der einfachste solche Typ, wie ich ihn sowohl für Leitfähigkeitsbestimmungen, als auch für konduktometrische Titrations verwendet habe, ist in Fig. 3 wiedergegeben.

In die unteren Enden eines Verzweigungsglasrohres R sind in der früher beschriebenen Weise Platindrähtchen D₁ und D₂ eingeschmolzen. Von hier aus sind nur die inneren einander zugekehrten Seiten der Rohrverzweigung mit Glanzplatinhäutchen P₁ und P₂ überzogen. Im Inneren der Rohre befindet sich je ein Tropfen Quecksilber Hg, und in dieses tauchen die beiden Zuleitungsdrähte L₁ und L₂, die in ihrem oberen Teil aus Kupfer, im unteren aus amalgamiertem Platin bestehen. Beide Drähte sind bis zur Rohrverzweigung mit Isolierband umspunnen und über den einen ist zur größeren Sicherheit noch ein Kautschukschlauch S geschoben¹²⁾. Daß der so aufgebaute einfache Apparat nach der üblichen Platinierung der Elektroden für Leitfähigkeitstitrations allen Anforderungen genügt,

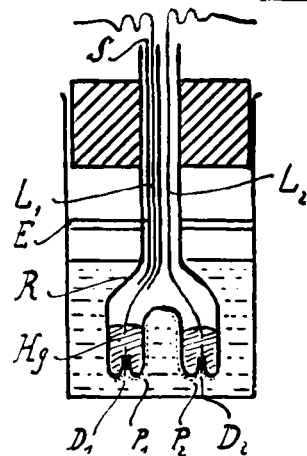


Fig. 3.

¹¹⁾ Dickere Metallhäutchen sind leicht durch Wiederholung derselben Operation herzustellen.

¹²⁾ Um dem Ganzen noch größere Stabilität zu geben, war in der Mitte noch eine Ebonitplatte E angebracht.

¹⁾ Chem. Ztg. 36, 1233 [1912].

²⁾ Elektr. Chem. Ztschr. 25, 141 [1919].

³⁾ Ztschr. f. ang. Chemie 34, 537 [1921].

⁴⁾ „Brennstoff-Chemie“, Essen, Nr. 7; I. IV. 22, D.R.P. 354693.

⁵⁾ Bezug durch Koehler, Leipzig.

⁶⁾ Ostwald-Luther, 3. Aufl., 440 [1910].

⁷⁾ Proceedings and Journal of the Am. Chem. Society, 179 [1913].

⁸⁾ Nach Kundt: 3 g Platinchlorid in 10 cm absol. Alkohol gelöst, mit 30 cm konz. alkoholischer Lösung von Borsäure und der doppelten Menge einer Mischung von venetianischem Terpentin und Lavendelöl versetzt.

⁹⁾ Compt. rend. 149, 1368. Elektr. Chem. Ztg. 17, 53, Met. Chem. Eng. 8, 1404.

¹⁰⁾ Von der Firma Koehler in Leipzig bezogen als Glanzplatin Ia.

Angew. Chemie 1922, Nr. 64.

mag der nachstehende Versuch zeigen, der nach halbjähriger dauernder Benutzung eines solchen Apparates im Praktikum ausgeführt wurde. Während der Messungen befand sich das Leitfähigkeitsgefäß in einem Thermostaten mit elektrischer Heizung und Regulierung bei einer Temperatur von 22,0°. Gegeben waren 20 ccm einer 0,04855 n. Pikrinsäure. Diese wurde auf das für das Leitfähigkeitsgefäß zweckmäßige Volumen, etwa 100 ccm verdünnt. Es ergaben sich folgende, der jeweiligen Leitfähigkeit entsprechende Brückenablesungen:

Zugabe von ccm NaOH 0,0816 n.	Brückenablesungen:
5,00	61,38
3,00	52,32
1,05	48,70
0,45	46,36
0,50	44,12
0,25	42,73
0,25	41,39
0,25	40,18
0,25	38,90
0,25	36,87
0,25	35,10
0,25	33,41
0,25	32,81
0,25	33,72
0,25	34,92
0,25	35,12?
0,25	37,26
0,25	38,43
0,50	40,32
0,50	42,15
1,00	45,10
1,00	48,39
3,00	56,29
5,00	63,22

Trägt man diese Zahlenwerte in ein Koordinatensystem ein, das als Abszisse Kubikzentimeter zugesetzter NaOH und als Ordinate die entsprechenden Brückenablesungen enthält, so ergibt sich Fig. 4.

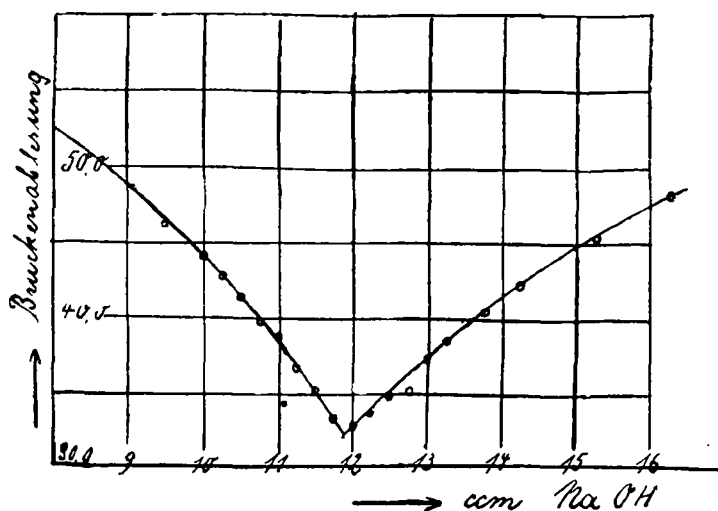


Fig. 4.

Der Schnittpunkt beider Kurven wird daraus zu 11,89 extrapoliert. Berechnet man die Kubikzentimeterzahl Natronlauge, die zur Neutralisation nötig war, so ergibt sich 11,90. Die Messung ist also ausgezeichnet. Und es erscheint somit der Schluß auf fast unbegrenzte Haltbarkeit derartiger Elektroden berechtigt. Er wird auch durch Messungen von spezifischen Leitfähigkeiten unterstützt.

Zu diesen Bestimmungen ist dem in Fig. 3 wieder gegebenen Apparat der in Fig. 5 gezeichnete vorzuziehen, und zwar deswegen, weil bei diesem letzteren eine Veränderung der Widerstandskapazität des Gefäßes kaum eintreten kann, denn das Glanzplatinhäutchen ist einer Verletzung weniger ausgesetzt, und eine Verschiebung der relativen Stellung des die Elektroden tragenden Röhrchens zu den Gefäßwänden ist so gut wie ausgeschlossen.

In seinem oberen Teil ist der Apparat ebenso gebaut wie der in Fig. 3 beschriebene. Es ist daher auf seine nochmalige Wiedergabe in der Fig. 5 verzichtet. Dagegen ist der untere Teil in der Weise verfeinert, daß der eine der beiden Glasrohrzweige (A) wesentlich länger bleibt als der andere und nach üblicher Einschmelzung der Platindrähtchen derart umgebogen wird, daß die beiden Enden der Glasrohre einander gegenüberstehen, wie das aus Fig. 5 deutlich hervorgeht. Überzieht man jetzt von den Platindrähtchen aus nur die inneren

einander gegenüberliegenden Wandungen der beiden Glasrohrzweige und wählt außerdem ein Gefäß von der Weite, daß die äußeren, nicht mit Glanzplatin bedeckten Seiten der Glasrohre die Gefäßwänden gerade berühren, und von der Tiefe, daß die äußeren Wandungen des längeren Glasrohres auf den Boden des Gefäßes aufstoßen, so ist dem Ganzen damit eine Stabilität gegeben, die kaum übertroffen werden kann. Dieser Vorteil trat deutlich zutage in der absoluten Konstanz der Widerstandskapazität. Der folgende Versuch mag das zeigen:

Mitte September 1921 wurde von mir mit einem solchen Gefäß eine $\frac{1}{50}$ n. Chlorkaliumlösung untersucht. Die Versuchstemperatur war 21,00¹³⁾. Es wurden sechs Widerstandsmessungen ausgeführt. Bei einem Rheostatenwiderstand von 100 Ω ergab sich so im Mittel eine Ablesung auf der Kohlrauschschen Walzenbrücke (zum Leitfähigkeitsgefäß mit Lösung gehörend) von 4,890 Skalenteilen.

Nachdem das Leitfähigkeitsgefäß im Praktikum vielfach benutzt worden war, wurde im März 1922 analog den eben beschriebenen Messungen eine sorgfältige Messungsreihe mit $\frac{1}{50}$ n. Chlorkaliumlösung bei genau der gleichen Temperatur ausgeführt.

Es ergab sich als Mittel aus fünf Messungen eine Brückenablesung von 4,888 Skalenteilen, also innerhalb der Ablesefehler dasselbe wie vor einem halben Jahr. (Schluß folgt.)

Die serologische Carcinomdiagnose.

Von G. WESENBERG, Elberfeld.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 9. Juni in der Fachgruppe für medizin.-pharmazeut. Chemie.

Eingeg. 13./6. 1922.

Wohl selten hat eine Entdeckung eine solche Anzahl von Veröffentlichungen und einen solchen Widerstreit der Meinungen ausgelöst wie die Abderhaldensche Reaktion („A. R.“) und die damit verbundene Frage der Abwehrfermente. Abderhalden ging von der bekannten Tatsache aus, daß der tierische Körper gegenüber artfremdem Eiweiß sich nicht gleichgültig verhält; dieses wirkt gewissermaßen als Fremdkörper, und daher bemüht sich der Organismus es für sich nutzbar oder möglichst unschädlich zu machen; im Darmkanal geschieht dies durch weitgehenden Abbau der Eiweißkörper, so daß die entstehenden Bruchstücke ihrer Artspezifität verlustig gehen und dann den Zellen zum Aufbau neuen Materials oder als Kraftquelle dienen. Dieser Verdauungsvorgang ist nun nicht nur auf den Magen-Darmkanal beschränkt, sondern auch jede einzelne Körperzelle kann in gewissem Sinne verdauen, d. h. Aufspaltung bewirken; es sei besonders an die weißen Blutkörperchen erinnert. Es sind Fermente, die diesen Abbau bewirken. Wird nun fremdes Eiweiß, sei es artfremd oder wenn auch körpereigen, nur plasmafremd, dem Körper parenteral, d. h. unter Umgehung des Magen-Darmkanals, zugeführt, so wird es von dem Organismus ebenfalls abgebaut durch Fermente, denen Abderhalden daher die Bezeichnung „Abwehrfermente“ gegeben hat¹⁾.

Da nun während der Schwangerschaft es häufig zur Abtrennung von Zellen der Chorionzotten kommt, die dann im mütterlichen Blute kreisend angetroffen werden, so muß der Körper auch gegen diese nötigenfalls Abwehrfermente bilden, um sie zur Auflösung zu bringen und sie so unschädlich zu machen. Aber auch die in der Placenta entstehenden Stoffwechselprodukte müssen wohl als Fremdkörper betrachtet und so einem Abbau zugeführt werden. Und in der Tat: es gelang Abderhalden schon etwa 8 Tage nach der Befruchtung im mütterlichen Blute Abwehrfermente nachzuweisen, die Placentaeiweiß abbauen.

Ganz entsprechend wie die Placenta wirken nun auch etwaige Tumoren, wie Carcinome und Sarkome, auslösend auf die Bildung von Abwehrfermenten.

Gehen wir nun erst kurz auf den von Abderhalden eingeschlagenen Weg des Nachweises dieser Fermente ein, die also die genuinen Eiweißkörper in niedere Formen überführen. Bringt man z. B. die entsprechend vorbehandelte Placenta (d. i. den Mutterkuchen), die nach dem Ausbluten, Zerkleinern und Auswaschen durch Erhitzen geronnen und dann durch Auskochen von löslichen Anteilen, besonders löslichen Eiweißkörpern sorgfältig befreit ist, mit dem Blutserum einer Schwangeren zusammen, unter strenger Ausschaltung von jeglicher Bakterienentwicklung, so sind in der Mischung z. B. nach 24stündigem Stehen bei 37° lösliche Eiweißabbauprodukte (Peptone u. a.) entstanden. Zu ihrem Nachweis empfahl Abderhalden anfangs besonders das Dialysierverfahren, bei dem in kleinen Dialysierhülsen das „Organeiweiß“, wie das eben erwähnte, jeweils benutzte Eiweiß allgemein bezeichnet wird, mit dem zu prüfenden Serum der Dialyse gegen destilliertes Wasser, beide unter Toluol, unterworfen wird. Im Dialysat werden dann die Abbauprodukte durch die Biuretreaktion oder schärfer durch die

¹³⁾ Im Leitfähigkeitsgefäß selbst befand sich ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer, dessen Hauptquecksilbermasse mit den Elektroden in gleicher Höhe lag. $\frac{1}{100}$ Grade konnten noch gut geschätzt werden.

¹⁾ Vgl. E. Abderhalden, Abwehrfermente, Springer, Berlin, wo sich das ganze Schrifttum findet, ferner seine zahlreichen Veröffentlichungen, namentlich in der Zeitschrift Fermentforschung, B. 1—5 [1914—1922].