

schichte der Chemie und chemischen Technik darstellt, als es die erste künstliche Herstellung eines in der Natur vorkommenden Farbstoffes war. Wie schwierig waren damals die Arbeiten, deren Ergebnis uns heute, wo das Alizarin und seine Abkömmlinge in Millionen von Kilogramm hergestellt werden, so selbstverständlich erscheint! Es war bei dem damaligen Stand der Technik fast unmöglich, reines Anthracen zu beschaffen, und man mußte Graebe über seine damaligen Arbeiten erzählen hören, um die Schwierigkeiten beurteilen zu können, mit denen er zu kämpfen hatte.

Die Erfindung der künstlichen Herstellung des Alizarins brachte Graebe in innige Berührung mit der chemischen Industrie. Im Verein mit hervorragenden Farbstofftechnikern, wie Brunk, Caro, Bonn u. a. beschäftigte sich Graebe dauernd mit der Bearbeitung technisch wichtiger Vorgänge und neuer in der Technik gesammielter Beobachtungen und Probleme. Mit der Alizarinsynthese und den damit zusammenhängenden Arbeiten hat sich Graebe ein Verdienst erworben, das seinen Namen in der Geschichte der Wissenschaft unvergeßlich macht. Höher aber noch wurde es von seinen Fachgenossen und Freunden eingeschätzt, daß Graebe trotz seiner großen Erfolge auf praktischem Gebiete den Ausbau der reinen Wissenschaft nicht vernachlässigte, ja sogar den Schwerpunkt seines Schaffens stets auf Arbeiten rein theoretischer Natur verlegte. Er hat der Versuchung widerstanden, sich auf die bloße Ausbeutung technischer Probleme zu werfen. Die Anregungen, welche er aus einem Zusammenarbeiten mit der chemischen Industrie dauernd schöpfte, dienten ihm vornehmlich zur Erweiterung seiner wissenschaftlichen Arbeitsgebiete. Dieser Standpunkt, an welchem Graebe während seiner ganzen ruhmreichen Laufbahn festhielt, hat ihm die ungeteilte Bewunderung und Verehrung seiner Fachgenossen eingebracht.

Während seines dreiundzwanzigjährigen Wirkens in Genf sind aus dem dortigen Laboratorium eine große Anzahl hochbedeutender wissenschaftlicher Arbeiten hervorgegangen, deren vollständige Aufzählung den Rahmen dieses kurzen Lebensabisses weit überschreiten würde. Erwähnt seien nur die Arbeiten über das Naphthalin und die Aufklärung seiner chemischen Konstitution, weitere Arbeiten über die Chinone, die Auffindung des ersten gefärbten Kohlenwasserstoffes, des Di-biphenylenäthers, die Untersuchungen und Synthesen der wichtigsten Bestandteile des Steinkohlenteers, des Phenanthrens, Fluorens, Chrysens, Carbazols, die Herstellung des Akridins und Akridons, ferner die Arbeiten über das Alizarinblau, welche den Anstoß zur Chinolinsynthese durch Skraup gaben. So fand dann auch die allgemeine Anerkennung, deren Graebe sich als Forcher, Gelehrter und Lehrer bei allen Fachgenossen erfreute, einen überaus würdigen Ausdruck in der Feier seines 25jährigen Doktorjubiläums am 20. September 1903 in Cassel, zu welcher die hervorragendsten Vertreter der chemischen Wissenschaft und Technik in großer Zahl aus allen Ländern herbeigeeilt waren, um dem Jubilar die verdiente Huldigung darzubringen. Er war nicht nur einer der hervorragendsten Gelehrten und Forcher, sondern auch ein ausgezeichneter Lehrer. Der Unterricht lag ihm sehr am Herzen, und mit wahrer Liebe widmete er sich der Ausbildung seiner Schüler. Er war ihnen nicht nur ein vorzüglicher Lehrer, sondern auch ein stets hilfreicher Freund. So bestritt er z. B. die Kosten für die Anschaffung der Substanzen für die zahlreichen Doktorarbeiten aus seiner Tasche. Die Arbeitsfreudigkeit, die er bei seinen Schülern zu entfachen

wußte, die Anhänglichkeit, die sie ihm zeitlebens bewahrten, geben Zeugnis von dem Verhältnis, in welchem er zu seinen Schülern stand.

Nachdem Graebe im Jahre 1906 die Universität Genf verlassen hatte, zog er sich nach seiner Vaterstadt Frankfurt a. M. zurück, um dort seinen wissenschaftlichen Neigungen zu leben. In diese Zeit fällt die Abfassung seines Buches der Geschichte der organischen Chemie, deren erster Band jedoch erst 1920 im Verlag Julius Springer erschienen ist. Die letzten Jahre seines Lebens waren durch ein Nerven- und Gehirnleiden getrübt; er mußte sogar zeitweise in einer Nervenheilanstalt Erholung suchen. Besonders während dieser Jahre des Leidens stand ihm seine Gattin zur Seite, ohne ihre treue Pflege würde Graebe wohl kaum das hohe Alter von 86 Jahren erreicht haben. Wem es vergönnt war, ihn auch während seiner Leidenszeit an guten Tagen anzutreffen, der mußte staunen über die Gedächtnisfrische und die Schärfe des Verstandes, mit welcher der Greis noch zu diskutieren vermochte. Mit ihm ist ein Mann dahingegangen, dem es wie nur wenigen vergönnt war, sich der ungeteilten Bewunderung seiner Freunde und Fachgenossen zu erfreuen.

Bezirksverein Frankfurt a. M.  
des Vereins deutscher Chemiker.

## Zur Verwendung antimonhaltiger Weißtrübungsmittel in der Emailleindustrie

von H. HAUPT-Bautzen und G. POPP-Frankfurt a. M.

(Eingeg. 1. Febr. 1927.)

In mehreren Ländern Europas sowie in den Vereinigten Staaten Amerikas werden seit Jahren als Ersatz für das teure Zinnoxyd als Weißtrübungsmittel in der Emaillefabrikation Antimonoxyde oder auch metaantimonsaure Salze, die das Antimon in fünfwertiger Form enthalten, verwendet. Die deutsche Emailleindustrie und die deutsche chemische Industrie sind in gleicher Weise an der Frage interessiert, ob dieser Ersatz des Zinnoxydes hinsichtlich der Gesundheitsschädigung als harmlos anzusehen ist oder nicht. Wir haben daher eine Reihe von eingehenden Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt, deren Ergebnis wir hiermit der Öffentlichkeit übergeben. Unsere Untersuchungen sollten zunächst Klarheit darüber schaffen, ob die im Handel befindlichen Antimonoxyde als ungefährlich erklärt werden können oder nicht.

In einer Arbeit, die diese Frage zum Gegenstand hat, kommt Pick zu dem Schluß, daß auch ursprünglich reine fünfwertige Antimonverbindungen durch Reduktion beim Schmelzprozeß Emaille liefern können, die giftiges dreiwertiges Antimon an Weinsäure und ähnliche Fruchtsäuren abgeben, vorausgesetzt, daß das Antimonat bereits mit dem Glasursalz zur Fritte verschmolzen wird. Wenn hingegen — wie in der Praxis üblich — der Zusatz des antimonhaltigen Weißtrübungsmittels erst auf der Mühle erfolgt, entstehe nur sehr wenig oder gar kein dreiwertiges Antimon.

Zur Nachprüfung der Richtigkeit dieser Feststellungen wurden die hauptsächlich in Betracht kommenden Fabrikate Leukonin und Timonox den Untersuchungen zugrunde gelegt. Diese sollen angeblich ausschließlich aus Natrium-metaantimonat bestehen und werden im Handel als „fünfwertige Antimonverbindungen“ angesprochen. Um sicher zu gehen, daß wir auch wirklich die im Großhandel üblichen Präparate erhalten, wurden diese nicht unmittelbar von den Her-

stellern, sondern auf dem Umwege über ein zuverlässiges Emaillierwerk bestellt. Es lagen uns die Originalsendungen des Leukonins der Firma „Rickmann & Rappe, Köln“, und das vom Hamburger Vertreter der Firma „Cookson & Co., Ltd., Newkastle upon Tyne“ gelieferte Timonox zur Probeentnahme vor. Die Fritten und die emaillierten Geschirre wurden mit diesem Rohmaterial genau gemäß den Vorschriften der Erzeuger der Antimonpräparate hergestellt.

Es war also zu prüfen, ob bei Verwendung dieser Präparate tatsächlich das „fünfwertige“ Antimon im Verlauf der Herstellung der Kochgeschirre zu „dreiwertigem“ Antimon reduziert wird, und ob dann dieses beim Auskochen der Gefäße mit Flüssigkeiten, welche organische Fruchtsäuren enthalten, in Lösung geht.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Leukoninpulver und Timonoxpulver je für sich geprüft, dann dieselben Fabrikate je in einer Fritte, die bei etwa 1400° verschmolzen war. Endlich wurden die unter Aufsicht des

einen von uns hergestellten Geschirre untersucht, bei welchen die Präparate einerseits zur Schmelze, anderseits erst zur Mühle zugegeben worden waren.

Die Untersuchungen wurden nach einer vereinbarten Methode in unseren Laboratorien getrennt ausgeführt und hatten nebenstehendes Ergebnis:

Die in nebenstehender Tabelle enthaltenen Werte sind bei 1stündigiger Auskochung mit 3%iger Weinsäurelösung erhalten worden, also bei Anwendung einer relativ starken Säure von hoher Lösungswirkung.

Wir haben deshalb — um uns mehr der Praxis anzunähern — auch noch Versuche angestellt mit Leukonin- und Timonoxgeschirren, die mit nur 1%iger Weinsäurelösung eine Stunde lang ausgekocht wurden und ebenso mit der für die Prüfung nach dem Blei-Zinkgesetz vorgeschriebenen Essigsäurelösung. Außerdem prüften wir das Verhalten gegenüber alkalischer Flüssigkeit, nämlich einer 1%igen Pottaschelösung, und gegenüber einem Wasser von mittlerer Härte.

Dabei ergab sich folgendes:

		Haupt mg	Popp mg	Pick mg
<b>1. Leukonin.</b>				
1. Leukonin (fein gepulvert) von Rickmann u. Rappe-Köln				
10 g ergeben mit 1 Liter 3%iger Weinsäurelösung gekocht lösliche Sb-Verbindungen . . . . .				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	—	20	
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5300	6600	6600	
<b>2. Leukonin-Fritte</b>				
100 g ergeben mit 1 Liter 3%iger Weinsäurelösung 1 Stunde gekocht lösliche Sb-Verbindungen . . . . .				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	434	430	600	
590				
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	301	260	250	
292	—	—		
<b>3. Leukonin-Geschirre</b>				
Mit 200 ccm 3%iger Weinsäurelösung, berechnet pro Liter:				
a) wenn das Antimon bereits zur Schmelze zugegeben wurde . . . . .	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	9	54 19,0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	86	30	62 22,0
b) wenn das Antimon erst zur Mühle zugegeben wurde . . . . .	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	15	4,0 10
	14	—	—	
	15	—	—	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45	83	0 80
	99	69	40	
	55	—	—	

## 2. Timonox.

		Haupt mg	Popp mg	Pick mg
<b>4. Timonox-Pulver von Cookson u. Co., Ltd. Newkastle upon Tyne</b>				
10 g ergeben mit 1 Liter 3%iger Weinsäurelösung gekocht lösliche Sb-Verbindungen . . . . .				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9500	9855	—	
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	
<b>5. Timonox-Fritte</b>				
100 g ergeben mit 1 Liter 3%iger Weinsäurelösung 1 Stunde gekocht lösliche Sb-Verbindungen . . . . .				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2736	2628	—	
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24	156	—	
<b>6. Timonox-Geschirre</b>				
Mit 220 ccm 3%iger Weinsäurelösung, berechnet pro Liter, wenn das Antimon zur Schmelze zugegeben wurde . . . . .				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	334	370	—	
406				
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24	37	—	

	1%ige Wein-säure mg	4%ige Essig-säure mg	1%ige Pott-aschelösung mg	Wasser mg
<b>Timonox (Schöpfer)</b>				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	209	17	54	20
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	6	88	8
<b>Timonox (Schüssel)</b>				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	221	28	56	16
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37	14	14	17
<b>Leukonin, zur Schmelze zugesetzt (Schöpfer)</b>				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	—	—	1
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33	3	22	3
<b>Leukonin, erst zur Mühle zugesetzt (Schüssel)</b>				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	—	—	1
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44	4	19	20

Um den tatsächlichen Verhältnissen im Haushalt zu entsprechen, wurden weiterhin die Antimomengen festgestellt, die beim Kochen von Sauerkraut und Apfelsalat in Leukoningeschirren gelöst wurden. Zur Bestimmung des gelösten Antimons wurde die organische Substanz nach dem Verfahren von K. K. Järvinen<sup>1)</sup> zerstört, und nach verschiedenen Methoden das Antimon ermittelt.

In dem einen Falle wurde nach der Zerstörung der organischen Substanz das gesamte in Lösung gegangene Antimon als fünfwertiges Antimon nach der Methode von Mai-Hurt und mittels Jodtitration bestimmt. Auf ein Liter berechnet, entsprechend den vorgenannten Versuchen, wurden dabei folgende Werte erhalten:

	500 g Äpfel u. 500 g Wasser	500 g Sauerkraut u. 500 g Wasser
Jodtitration . . . . .	1,4 mg Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 mg Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,9 mg Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Mai-Hurt . . . . .	0,9 mg Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,8 mg Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Die weiteren Bestimmungen unter Benutzung anderer Äpfel und anderer Kraute wurden nach Zerstörung der organischen Substanz und nach Reduktion der erhaltenen Lösung vorgenommen. Die Ermittlung des nunmehr in dreiwertiger Form vorliegenden Gesamtantimons geschah durch Jodtitration und nach der Kaliumbromatmethode. Auch hierbei wurde das gesamte in Lösung gegangene Antimon, also auch das ursprünglich in fünfwertiger Form vorliegende, bestimmt. Es ergaben sich dabei an Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für ein Liter nachstehende Werte:

<sup>1)</sup> Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 1923, Seite 183.

## 1. bei einer Stunde Kochdauer in Leukoningeschirren

	500 g Äpfel u. 500 g Wasser	500 g Sauerkraut u. 500 g Wasser
Kaliumbromat-Methode .	2,8 mg $Sb_2O_3$ 1,4 mg $Sb_2O_3$	3,4 mg $Sb_2O_3$ 2,6 mg $Sb_2O_3$
Jodtitration . . . . .	2,0 mg $Sb_2O_3$ 2,4 mg $Sb_2O_3$	2,8 mg $Sb_2O_3$ 2,2 mg $Sb_2O_3$

## 2. bei einer Stunde Kochdauer und Aufbewahrung in dem Gefäß während vier Tagen bei gewöhnlicher Temperatur

	500 g Äpfel u. 500 g Wasser	500 g Sauerkraut u. 500 g Wasser
Kaliumbromat-Methode .	3,2 mg $Sb_2O_3$ 2,3 mg $Sb_2O_3$	4,5 mg $Sb_2O_3$
Jodtitration . . . . .	2,3 mg $Sb_2O_3$ 2,7 mg $Sb_2O_3$	1,8 mg $Sb_2O_3$

Vergleicht man zunächst die Mengen der in Lösung gegangenen dreiwertigen Antimonverbindungen, so wurde hiernach festgestellt, daß Leukonin praktisch frei ist von „dreiwertigem Antimon“, während Timonox überhaupt nur „dreiwertiges“ Antimon enthält.

Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß Dr. Pick das Timonox der Firma „Cookson & Co.“ wohl überhaupt nicht verwendet haben mag. Seine sogenannten Timonoxemaille sind vielmehr lediglich nach einem von der Firma „Cookson & Co.“ herausgegebenen „Timonoxrezept“ zusammengestellt. An Stelle des Timonox ist aber allem Anschein nach Leukonin verwendet worden. Dies kann beim Studium der Pick schen Arbeit leicht übersehen werden, so daß man den Fehlschluß ziehen kann, als sei das Timonox ein dem Leukonin ähnliches reines Antimoniat. Dieser Meinung, die man in den Kreisen der Emaillefabrikation häufig findet, muß nach unseren Untersuchungsergebnissen mit Bestimmtheit entgegengetreten werden, da bei der Verwendung von Timonox von „Cookson & Co.“ so große Mengen „dreiwertigen“ Antimons in Lösung gehen, daß ernstliche Gefahren für die Gesundheit bestehen.

Setzt man das Leukonin bereits im Schmelzofen zu — was — wie nochmals erwähnt sei — in der Praxis nicht üblich ist —, so ist in der Fritte mehr als 50% des gesamten in 3%iger Weinsäurelösung löslichen Antimons als „dreiwertige“ Antimonverbindung vorhanden.

Es hat also tatsächlich eine Reduktion stattgefunden und bei der großen Angriffsfläche, die das fein gepulverte Frittenglas bietet, geht natürlich beim Kochen mit so starker Weinsäure ein Teil des beim Schmelzvorgang entstandenen „dreiwertigen“ Antimons in Lösung.

Bei der mit Timonox erschmolzenen Fritte ist aber fast nur „dreiwertiges“ Antimon und in viel größeren Mengen in Lösung gegangen.

Bei den Auskochungen der Geschirre, welche dem Angriff der Weinsäurelösung eine viel geringere Fläche bieten als die feingepulverte Fritte, vermindert sich natürlich die Menge des entstehenden Brechweinsteines. Bei den Leukoningeschirren zeigte sich nach dem Auskochen mit 3%iger Weinsäurelösung eine geringe Anäzung, ganz einerlei, ob das Präparat zur Schmelze oder erst zur Mühle zugegeben wurde. Bei wiederholter weiterer Auskochung stieg die Menge des in Lösung gegangenen Antimons entsprechend der durch die Anäzung vergrößerten Oberfläche ein wenig an. Die Menge des hierbei in Lösung gegangenen „dreiwertigen“ Antimons war an sich gering und schwankte pro Kochung zwischen 4 mg und 15 mg, berechnet für einen Liter Kochflüssigkeit. Die Menge des in Lösung gegangenen

„fünfwertigen“ Antimons schwankte zwischen 0,6 mg und 99 mg pro Kochung.

Bei Timonoxgeschirren gingen hiergegen aber pro Kochung 300—400 mg „dreiwertiges“ Antimon in Lösung, daneben noch geringe Mengen „fünfwertiges“ Antimon.

Bei Anwendung von nur 1%iger Weinsäurelösung ging die Menge des gelösten dreiwertigen Antimons sowohl bei den Leukonin- als auch bei den Timonoxgeschirren noch herab, betrug bei diesen aber immer noch rund 200 mg. Noch schwächer erwies sich das Lösungsvermögen von 4%iger Essigsäure und 1%iger Pottaschelösung gegenüber dreiwertigem Antimon. Während hierbei aus Timonoxgeschirren noch Mengen von 17 mg bis 56 mg dreiwertiges Antimon in Lösung gingen, erwiesen sich die Auskochungen der Leukoningeschirre als frei von dreiwertigem Antimon. Bei Auskochung der Leukoningeschirre mit Apfelpulpe und Sauerkraut wurden im Höchstfalle 4,5 mg Antimon (angegeben als  $Sb_2O_3$ ) bei einstündigem Kochen und mehrtagigem Stehen des Kochproduktes in den Geschirren im Liter Lösung ermittelt.

Doch sei darauf hingewiesen, daß diese Zahl die Gesamtmenge des in Lösung gegangenen Antimons wiedergibt, also sowohl das vor Zerstörung der Speisen darin gelöste dreiwertige, als auch das als fünfwertiges Antimon beim Auskochen der Geschirre in Lösung gegangene. Es sind danach die bei Auskochung mit Sauerkraut und Apfelpulpe gefundenen Werte verglichen mit der wirklich in den Speisen gelösten Menge giftigen dreiwertigen Antimons als zu hoch anzusehen.

Geschirre, bei welchen das Timonox zur Mühle zugegeben wurde, kamen bei uns nicht zur Untersuchung, weil der Hersteller von vornherein vorschreibt, daß sein Präparat nur zur Schmelze zugesetzt werden soll.

Überblickt man die Resultate, so ergibt sich, daß die Herstellung von Emaillegeschirren mit Timonox *zwiefellos zu verbieten ist!*

Bei der Herstellung von Geschirren mit Leukonin hat sich kein wesentlicher Unterschied ergeben in bezug auf die Art der Emailleherstellung, d. h. ob dasselbe in der Schmelzwanne oder wie üblich zur Mühle zugesetzt wird.

Nach unseren Versuchen ist als festgestellt zu erachten, daß bei Anwendung von Leukonin, sei es bei Zusatz zur Schmelze oder erst zur Mühle, stets ein geringer Anteil des „fünfwertigen“ Antimons zu „dreiwertigem“ reduziert wird.

Hiervon gehen beim Auskochen mit Weinsäurelösung stets einige Milligramm in Lösung.

Es ist nun zu überlegen, ob die von uns gefundenen Spuren von 4—15 mg  $Sb_2O_3$  — um mit den höchstgefundenen Werten zu rechnen —, welche pro Kochung mit 200 ccm 3%iger Weinsäurelösung, berechnet auf ein Liter Flüssigkeit, in Lösung gingen, giftig zu wirken vermögen?

Beim Auskochen der Geschirre mit Essigsäurelösung oder mit dünner alkalischer Flüssigkeit oder mit Wasser von mittlerer Härte gehen sicher greifbare Spuren „dreiwertiges“ Antimon nicht in Lösung. Weiter haben die der Praxis entnommenen Versuche, nämlich das Auskochen der Geschirre mit Apfelpulpe und Sauerkraut, gezeigt, daß auch hierbei nur geringe Mengen Antimon in Lösung gehen, nämlich höchstens 4,5 mg Gesamtantimon (drei- und fünfwertiges) auf ein Liter Speise berechnet. Die Weinsäure, welche in den für die Geschirre in Betracht kommenden Speisen selten und nicht in so hohem Prozentsatz vorkommt wie die-

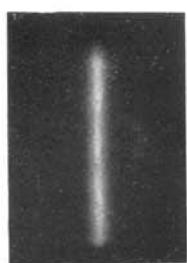


Fig. 1.  
Rauchquarz.

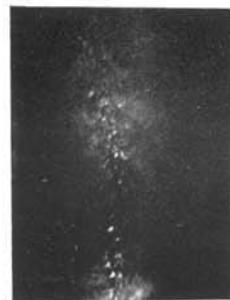


Fig. 2.  
Amethyst, gleichmäßig  
gefärbt.



Fig. 3.  
Amethyst, zonar gefärbt.



Fig. 4.  
Amethyst, mit deutlicher  
Struktur der Farzone.

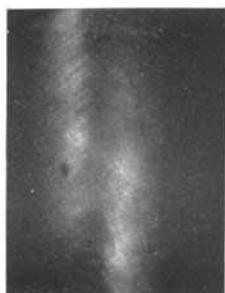


Fig. 5.  
Kante einer Farbzone  
bei Amethyst.



Fig. 6.  
Dunkler Ceylonsaphir.



Fig. 7.  
Australsaphir, zonar  
gefärbt.

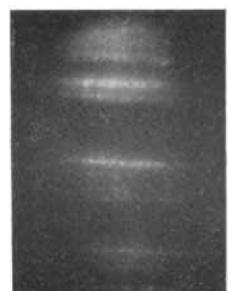


Fig. 8.  
Schärfere Ausprägung  
der Farbzentren.



Fig. 9.  
Ceylonsaphir mit  
„Nadelseite“.



Fig. 10.  
Hellgelber Australsaphir  
mit „Teilchenseite“.



Fig. 11.  
Australischer „Stern-  
saphir“.



Fig. 12.  
Wie 11 in etwas anderer  
Anordnung.

jenige, welche unseren Versuchen zugrunde lag, hat gerade für Antimonoxyde ein sehr hohes Lösungsvermögen. Der aus „dreiwertigem“ Antimon entstehende giftige Brechweinstein kommt also in praxi kaum zur Bildung. Aber selbst, wenn er sich gelegentlich einer Speisenbereitung einmal bilden sollte, so sind die aus der Emaille ausgelösten Mengen so gering, daß die Frage zu erwägen ist, ob ihnen noch eine schädliche Wirkung zusprechen ist.

Die gefundenen Mengen  $Sb_2O_3$ , welche bei den Kochungen als Brechweinstein aus Leukoningeschirren in Lösung gingen, liegen weit unter der medizinalen Dosis für Brechweinstein, welche ursprünglich als größte Einzelgabe mit 0,1 g und als größte Tagesgabe mit 0,3 angegeben und später auf die Hälfte herabgesetzt wurde.

Nach der toxikologischen Literatur wirkt „dreiwertiges“ Antimon ähnlich wie Arsenik und zeigt Entzündungen und Nachkrankheiten des Magen-Darmkanals. Besonders sind auch chronische Vergiftungen beim öfteren Eingeben kleinerer Dosen zustandegekommen.

Bischoff schrieb 1884 über zwei Todesfälle von Kindern nach Dosen von 30 mg Antimon-Oxyd.

Dosen von 30 mg wurden bei unseren Versuchen selbst bei Berechnung auf die kaum je in Betracht kommende Flüssigkeitsmenge von einem Liter aber nie erreicht, sondern im höchsten Falle die Hälfte der obigen Menge und dies nur bei 3%iger Weinsäure, während bei geringeren Stärken und anderen Arten der Agentien und bei den der Praxis entnommenen Versuchen weit geringere Mengen bis kaum greifbare Spuren in Lösung gingen.

Daß „fünfwertiges“ Antimon, welches bei allen Versuchen, auch mit Leukonemaillen in geringen Mengen in Lösung ging, völlig unschädlich ist, geht aus den Arbeiten<sup>2)</sup> von Prof. Cloetta, Zürich, und Dr. Rewald, Berlin-Wilmersdorf<sup>3)</sup>, zur Genüge hervor. Diesem Umstand ist in der toxikologischen Literatur, welche im wesentlichen sich auf die Giftigkeit des „dreiwertigen“ Antimons (des Brechweinsteines) gründet, bisher nicht genügend Rechnung getragen worden.

Das „dreiwertige“ Antimon ist aber, wenn es nur in ganz geringen Spuren auftritt, nicht anders zu beurteilen wie ebenso geringe Spuren von Arsen, Wismut, Kupfer, Blei, Zink und anderen Metallen, welche in größerer Menge und bestimmten Verbindungsformen tödlich wirkende Gifte sind und in greifbaren kleineren Mengen, regelmäßig genossen, chronische Vergiftungen hervorrufen können. In Spuren von nur wenigen Milligrammen werden sie aber vom Körper ohne feststellbare Störung wieder ausgeschieden, ja teilweise sogar heute dauernd in solchen Mengen als Heilmittel benutzt.

Die bei normaler Verwendung der Kochgeschirre mit Leukonemaillen in Lösung gehenden Mengen „dreiwertigen“ Antimons sind aber so gering, daß sie für eine Giftwirkung nicht in Betracht kommen. Es ist hierbei besonders zu berücksichtigen, daß 3%ige Weinsäure, welche die stärkste Lösungswirkung auf das in der Emaille enthaltene Antimon, in den regelmäßig zu kochenden Speisen nicht vorkommt und daß den andern in den Speisen vorkommenden organischen Säure eine bei weitem nicht so große Lösungswirkung innewohnt. Ferner sei nochmals darauf hingewiesen, daß die bei Auskochung mit Speisen erhaltenen Zahlen die Gesamtantimonmenge wiedergeben und daß hiervon, wie aus den Versuchen mit 1%iger Weinsäurelösung und

Essigsäure zu schließen ist, nur ein sehr geringer Teil aus dreiwertigem Antimon bestehen wird.

Es ist deshalb vom hygienischen Standpunkt aus dahin zu schließen, daß die mit reinem Leukonin und ähnlichen nur aus fünfwertigem Antimon bestehenden Präparaten hergestellten Emaillegeschirre unschädlich sind.

Das im Handel vorkommende Antimontrübungsmittel „Timonox“ besteht hingegen hauptsächlich aus „dreiwertigem“ Antimon und ist zur Herstellung von Geschirrmaille für Nahrungsmittel aus hygienischen Gründen daher keinesfalls verwendbar.

Die Antimonemaillen haben sich nach unseren Befunden anders verhalten als die von Beck untersuchten Bleiglasuren<sup>4)</sup>, da dieser zu dem Schluß kommt, daß die Bleiabgabe der Glasuren an saure Flüssigkeiten bei öfterem Auskochen der Geschirre abnimmt und schließlich (bei hartgebrannten Geschirren) in praktischem Sinne bedeutungslos wird. Bei den Antimonemaillen dagegen bleibt die Abgabe von Antimon an solche Flüssigkeiten auch bei weiteren Kochungen, wenn auch in praktisch bedeutungslosen Spuren, bestehen.

Bei den Arbeiten haben uns unsere Mitarbeiter, Herr Dr. W. Steffens und Fr. L. Richter in Bautzen, sowie Dr. H. Popp und Dr. K. Jung in Frankfurt a. M. wirksam unterstützt.

[A. 9.]

## Kolloide als Farberreger in allochromatischen Mineralien

von R. KLEMM, Darmstadt.

Vorgetragen auf der 39. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Kiel.

(Eingeg. 3. Sept. 1926)

Die Allochromie der Mineralien beruht auf zwei Hauptursachen, sofern man diejenigen ausschließt, bei denen eine Verunreinigung im wahrsten Sinne des Wortes vorliegt. Dies käme z. B. für rotes Steinsalz, gemeinen Quarz usw. in Betracht, wo Eisenoxyd als unwe sentlicher Bestandteil beigemengt ist, also nur ein Gemisch vorliegt.

Sieht man davon ab, so bleibt als Ursache der Allochromie einerseits die feste Lösung oder komplexe Bindung artfremder Elemente, anderseits deren kolloide Verteilung. Auch hierbei sind zwei Gruppen zu erkennen, nämlich erstens die der Färbung durch elementare Bestandteile des Moleküls des betreffenden Minerals, die durch irgendwelche Einflüsse frei darin verteilt sind, und zweitens durch artfremde Elemente oder Verbindungen, die bei der Kristallisation im Zustand der Ultramikronen mit eingeschlossen wurden. Diese Betrachtung zeigt klar, daß der Begriff Allochromie noch keineswegs scharf umrissen das Wesen der Erscheinung erfaßt.

Klassisch für die Klärung dieser Fragen sind die Untersuchungen, die an blauem Steinsalz ausgeführt wurden. Die ältesten Annahmen, die sowohl bei Steinsalz als auch bei Flußspat und Quarz Kohlenwasserstoffe als färbendes Prinzip einführen, können hier vernachlässigt werden, da sie mittlerweile als haltlos verlassen sind. Schon recht lange bestand die Annahme, daß diese Farbe auf metallisches Natrium zurückzuführen sei. In den neunziger Jahren gelang es Ester und Geitel<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> „Zur Kenntnis der bleihaltigen Glasuren und deren Bleiabgabe an saure Flüssigkeiten.“ Arbb. Reichsgesundh.-Amt XXXIII, 2. 1910.

<sup>2)</sup> Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 64, 352.

<sup>3)</sup> Therapie d. Gegenwart, Aug. 1914 und Chem.-Ztg. 1924, Nr. 53, S. 280.

<sup>4)</sup> Wiedemanns Ann. 59, 487 ff. [1896]; 62, 599 [1897].