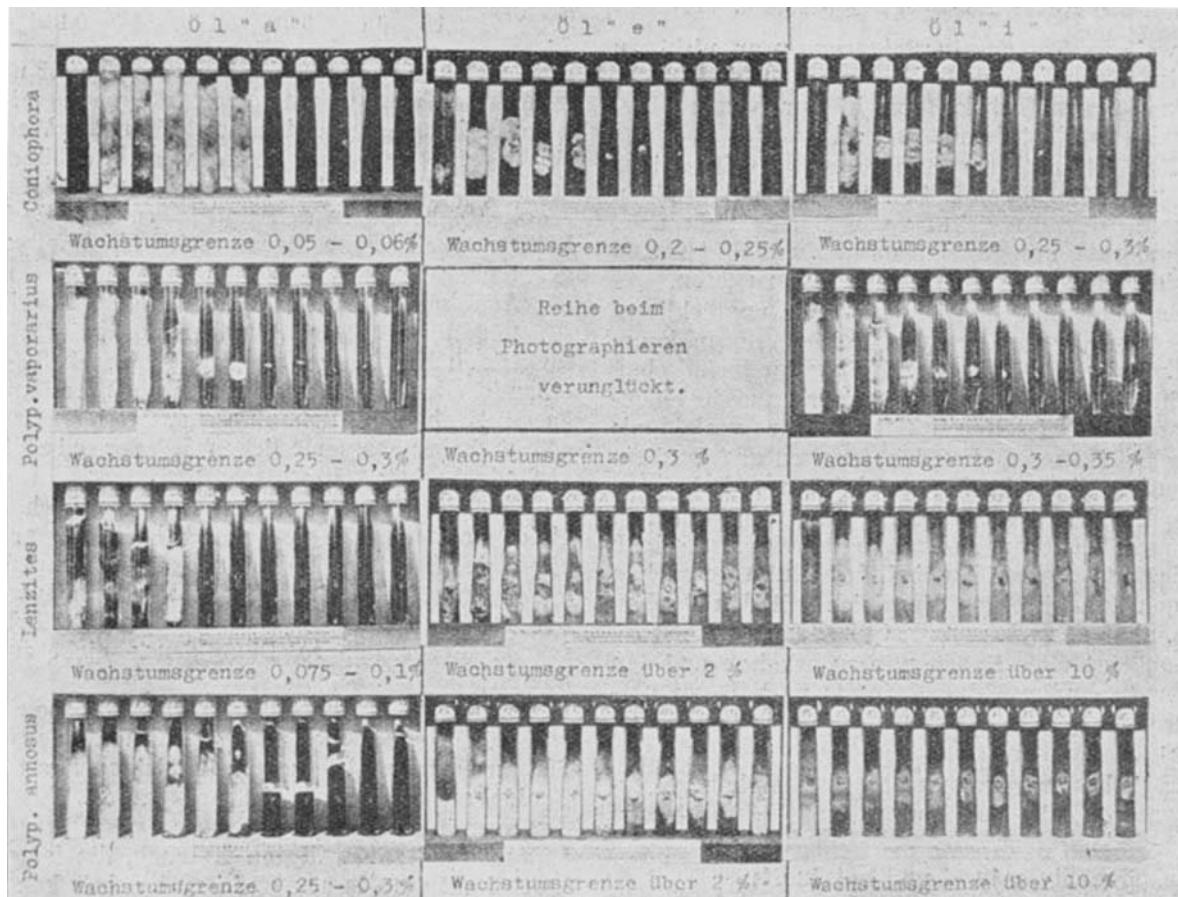


annosus gegenüber den nach B. behandelten Ölen, indem hier die aus dem Öl herausgenommenen Bestandteile gerade die für diese Pilze giftigsten sind. (Diese Versuchsreihen schließen für das Öl a mit 2%, für i mit 10% ab, und mit diesen Zahlen ist die Wachstumsgrenze nicht erreicht; es kann also aus denselben nur festgestellt werden, daß bei e und i die Giftgrenze

nahme der noch im Öl e befindlichen wasserlöslichen Körper bedingt ist. In dieser Beziehung kann der von B. geschilderte Erfolg seiner Behandlung des Steinkohlenteer-Imprägnieröles nicht bestätigt werden. Wenn festgestellt werden konnte, daß im Steinkohlenteeröl keine für *Coniophora cerebella* und *Polyporus vaporarius* ungiftigen Bestandteile vorhanden sind, daß dasselbe



für Lenzites und Fomes über 2 bzw. 10% liegt. Eine Wiederholung dieser zeitraubenden Versuche mit noch höheren Giftgehalten erschien bei der genügenden Klärung nicht nötig.)

Es ist aus allen Versuchen klar zu ersehen, daß eine Abnahme der fungiziden Kraft in den Fällen, in denen sie überhaupt eintritt, nur durch Wegnahme der niedriger als 285° siedenden Bestandteile und des Anthracens aus dem Öl a und nicht oder nur in geringem Maße durch Entsauren und Entbasen und durch die Weg-

vielmehr in allen seinen Hauptbestandteilen gegen diese Pilze höchst fungizid ist, so kann man nicht von einem wesentlichen Gehalt des Imprägnieröles an „neutralen, für holzerstörende Pilze ungiftigem Öl“ sprechen, auch wenn dieses neutrale Öl gegen einige andere Pilze nur wenig giftig ist. Die Behauptung B.s, im Steinkohlenteer-Imprägnieröl sei als wesentlicher Bestandteil (40%) ein ungiftiges Öl enthalten, ist in dieser uneingeschränkten Form falsch und seine Théorie unhaltbar.

[A. 26.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über eine einfache Farbreaktion zum Nachweis geringer Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen von Lösungen.

Von Dr. W. KESTING.

Laboratorium der Akti-Aktiengesellschaft, Barmen.

(Eingeg. 28. Februar 1928.)

Malonitril reagiert mit  $\alpha$ -Naphthochinon in Lösungen, deren  $p_H > 2,5$  ist, unter Bildung eines die Lösung intensiv blau färbenden Farbstoffes. Die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion einsetzt, ist in charakteristischer Weise abhängig von dem  $p_H$ -Wert der Lösung. Die Blaufärbung einer Lösung auf Zusatz von Malonitril und  $\alpha$ -Naphthochinon erfolgt nämlich allmählich, und

zwar um so später und langsamer, je kleiner der  $p_H$ -Wert der Lösung ist. Aus diesem Grunde läßt sich diese Farbbildung sehr gut als eine empfindliche Reaktion benutzen, um auf einfache Weise kleine Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen von Lösungen nachzuweisen, deren Ionenkonzentrationen in der Umgebung des Neutralpunktes liegen.

Für die Reaktion stellt man sich eine 0,2%ige alkoholische Lösung von Malonitril und eine 0,3%ige alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphthochinon her. Diese Lösungen sind längere Zeit haltbar, sie werden zweckmäßig für den Gebrauch in Flaschen aufbewahrt, die mit einer kleinen Tropfpiptette verschlossen sind. Die Reaktion führt man in der Weise aus, daß man von den zu untersuchenden Lösungen gleiche Mengen — je etwa 5 ccm — in zwei Reagensröhren füllt und zu den beiden Proben zuerst je etwa 5 Tropfen der alkoholischen Malonitrillösung und dann 5 Tropfen der alkoholischen  $\alpha$ -Naphthochinonlösung zutropfen läßt. Die Anzahl der zugesetzten Tropfen Reagens muß bei beiden Röhren dieselbe sein. Man schüttelt nun die Röhren, die man bei dem Versuch in einer Hand nebeneinander hält, durch und beobachtet dann die allmähliche Blaufärbung der Lösungen. Am besten geschieht dies in der Weise, daß man die Röhren in Augenhöhe gegen ein weißes Papier hält, indem man mit dem Rücken gegen das Fenster gewandt steht. Wenn die Lösungen sich in ihren H-Ionenkonzentrationen unterscheiden, so ist diejenige Lösung, die den größeren  $p_H$ -Wert hat, in der Farbtiefe der anderen deutlich um einige Nuancen voraus. Nach längerer Zeit verwischen sich mit der Zunahme der Färbung die Unterschiede in der Intensität der Färbung. Unterschiede im  $p_H$ -Wert von 0,2 lassen sich auf diese Weise noch sehr gut, Unterschiede von 0,1 noch deutlich erkennen. Bei einiger Übung läßt sich aus der Größe der Farbtondifferenz auch die ungefähre Größe des vorhandenen  $p_H$ -Unterschiedes angeben, und aus der Schnelligkeit, mit der die Blaufärbung erfolgt, auch, wo der  $p_H$ -Wert der Lösung ungefähr liegt.

Die Methode kommt in der Hauptsache als orientierender Reagensglasversuch in Betracht und ist hierfür deshalb besonders geeignet, weil ihr Anwendungsbereich größer ist als bei den übrigen colorimetrischen  $p_H$ -Bestimmungsmethoden. Genaue Zahlenbestimmungen gestattet sie natürlich nur, wenn man mit Lösungen von bekanntem  $p_H$ -Wert Vergleichsbestimmungen ausführt.

Da die Zeittdauer bis zum Auftreten der zu beobachtenden ersten sichtbaren Färbung außer von dem  $p_H$ -Wert der Lösungen auch von der Menge des zugesetzten Reagens abhängt, so muß diese Menge dem Säuregrad bzw. der Alkalität der zu untersuchenden Lösungen natürlich einigermaßen angepaßt sein. Wenn bei einem Versuch zu schnell intensive Färbung erfolgt, so daß sich aus diesem Grunde Unterschiede im ersten Auftreten der Blaufärbung schlecht feststellen lassen, mit anderen Worten, wenn man sich im Gebiet relativ großer  $p_H$ -Werte befindet, so dürfen statt 5 Tropfen nur etwa je 3 oder 2 Tropfen von dem Reagens zugesetzt werden, um eine entsprechende Verlangsamung und Verdeutlichung der Reaktion zu erzielen. Umgekehrt müssen bis zu 20 Tropfen von dem Reagens zugesetzt werden, wenn man sich im Gebiet relativ kleiner  $p_H$ -Werte befindet und deshalb das Auftreten der ersten Blaufärbung sehr langsam erfolgt.

Praktisch anwendbar ist diese Reaktion etwa im Gebiet  $p_H = 4,5$  bis  $p_H = 11,5$ . Lösungen, deren  $p_H < 4,5$  sind, werden zwar auch noch blau gefärbt, wenn man sie mit viel Malonitril- und  $\alpha$ -Naphthochinonlösung durchschüttelt. Die ersten Spuren der Blaufärbung zeigen sich aber bei Lösungen mit kleinerem  $p_H$  erst nach so langer Zeit, daß die Reaktion als orientierender Reagensglasversuch hier kaum noch in Betracht kommt. Lösungen mit einem  $p_H < 2,5$  werden schließlich überhaupt nicht mehr blau gefärbt. Zeigt

also eine mit Malonitril und  $\alpha$ -Naphthochinon versetzte Lösung auch nach mehrstündigem Stehen keine Blaufärbung, so liegt ihr  $p_H$  sicher unterhalb 2,5. Die Grenze des Anwendungsbereites der Reaktion nach oben ist nicht nur dadurch gegeben, daß mit steigendem  $p_H$ -Wert einer Lösung die Blaufärbung schließlich auch mit wenig Reagens zu schnell erfolgt, sondern vor allem dadurch, daß in Lösungen, deren  $p_H > 11,5$  ist, die primär gebildete blaue Farbe augenblicklich nach Grün umschlägt. Es handelt sich dabei um eine chemische Umwandlung des gebildeten blauen Farbstoffes.

An Stelle von  $\alpha$ -Naphthochinon lassen sich für die Reaktion auch andere Chinone, insbesondere  $p$ -Benzochinon und  $\beta$ -Naphthochinon verwenden.

Bei Verwendung von  $p$ -Benzochinon an Stelle von  $\alpha$ -Naphthochinon tritt ebenfalls allmähliche intensive Blaufärbung auf. Als Reagens im obigen Sinne ist  $p$ -Benzochinon anwendbar etwa für den Bereich  $p_H = 4$  bis 9. Der Brauchbarkeitsbereich ist gegenüber  $\alpha$ -Naphthochinon also etwas kleiner und zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß er etwas nach der sauren Seite verschoben ist, so daß sich mit diesem Reagens in dem Gebiet relativ kleiner  $p_H$ -Werte noch gut vergleichende Bestimmungen ausführen lassen, wo  $\alpha$ -Naphthochinon als Reagens allmählich versagt. In Lösungen mit einem  $p_H > 9$  tritt bei Verwendung von  $p$ -Benzochinon augenblicklich rotbraune Färbung auf, analog der Grünfärbung bei Verwendung von  $\alpha$ -Naphthochinon bei  $p_H > 11,5$ .

Bei Verwendung von  $\beta$ -Naphthochinon an Stelle von  $\alpha$ -Naphthochinon tritt eine allmähliche intensive Rottfärbung der durch das  $\beta$ -Naphthochinon hellbraun gefärbten Lösung auf. Bei Verwendung von  $\beta$ -Naphthochinon hat man also einen Übergang von Hellbraun in Rot zu beobachten. Dieser ist in manchen Fällen nicht ganz so gut zu verfolgen wie der Übergang von Farblos in Blau bei Verwendung von  $\alpha$ -Naphthochinon oder  $p$ -Benzochinon, dafür bietet aber  $\beta$ -Naphthochinon den Vorteil, daß sich mit ihm auch noch im Gebiete der  $p_H$ -Werte  $> 11,5$ , also da, wo  $\alpha$ -Naphthochinon als Reagens versagt, Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen feststellen lassen.

Für das Gebiet  $p_H = 4,5$  bis 11,5 eignet sich  $\alpha$ -Naphthochinon wohl am besten für die Ausführung der Reaktion. Die Reaktion ist schnell und einfach auszuführen. Eine gewisse Beschränkung der Genauigkeit erleidet sie allerdings ebenso wie alle übrigen colorimetrischen  $p_H$ -Bestimmungsmethoden dadurch, daß sie wie diese nicht völlig frei von Salzfehlern ist.

Die bei der Reaktion aus Malonitril und den verschiedenen Chinonen entstehenden intensiv gefärbten Verbindungen sind Vertreter einer bisher noch nicht bekannten Gruppe von Reaktionsprodukten. Ein Ammoniakadditionsprodukt der aus Malonitril und  $\alpha$ -Naphthochinon entstehenden Verbindung läßt sich in ätherischer Lösung durch Einleiten von trockenem Ammoniak in das Lösungsgemisch von Malonitril und  $\alpha$ -Naphthochinon isolieren. Es ist eine in trockenem Zustand violett gefärbte, pulverförmige Substanz, die sich in Wasser mit äußerst intensiver blauer Farbe löst, welche in ihrer Färbekraft an Methylviolett erinnert.

Über die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

#### Zusammenfassung.

1. Eine 0,2%ige alkoholische Lösung von Malonitril und eine 0,3%ige alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphtho-

chinon stellen ein brauchbares Reagens dar zum Nachweis kleiner Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen von Lösungen im Gebiet  $p_H = 4,5$  bis 11,5.

2. Unterschiede im  $p_H$ -Wert von 0,1 lassen sich mit diesem Reagens in dem genannten Gebiet durch einen einfachen Reagensglasversuch noch feststellen.

3. An Stelle von  $\alpha$ -Naphthochinon lässt sich auch  $\beta$ -Benzochinon und  $\beta$ -Naphthochinon zu der Reaktion

verwenden. Benzochinon eignet sich für die Reaktion besonders im Gebiet relativ kleiner  $p_H$ -Werte,  $\beta$ -Naphthochinon im Gebiet relativ großer  $p_H$ -Werte.

4. Bei der Reaktion entstehen intensiv gefärbte Verbindungen, die zu einer bisher unbekannten Gruppe von Verbindungen aus Malonitril und Chinonen gehören, und deren Bildung abhängig ist von dem  $p_H$ -Wert der Lösung. [A. 35.]

## Versammlungsberichte.

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

Berlin-Dahlem, 21. November 1927.

Prof. Dr. Herbert Freundlich: „Über die Kataphorese größerer Teilchen in Gelen.“

Bei der Untersuchung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von weißen und roten Blutkörperchen im Serum und in Gelatine konnte die Theorie von Smoluchowski bestätigt werden, wonach die Wanderungsgeschwindigkeit unabhängig von der Größe und Form der Teilchen ist. Neuerdings ist die Smoluchowskische Formel von Debye und Hückel angezweifelt worden, diese nahmen eine Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Teilchengröße an. Weitere Untersuchungen, namentlich mit Quarzteilchen in Wasser und Zuckerlösungen, bestätigten aber durchaus die früheren Ergebnisse mit den Blutkörperchen. Es zeigte sich ferner, daß in Solen wie auch in festen Gelen aus Gelatine die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Quarzteilchen praktisch konstant bleibt trotz der großen Unterschiede in der Elastizität des Kolloids. Erst bei ganz harten Gelen konnte ein Sinken der Wanderungsgeschwindigkeit beobachtet werden. Diese Unabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Teilchengröße glaubte Vortr. ursprünglich allein durch die Annahme erklären zu können, daß die Teilchen von einer Gelatinehülle umgeben sind. Dies trifft auch bei Quarz und vielen anderen Teilchen zu. Bei völliger Umhüllung der Teilchen konnte aus ihrer kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit die des umhüllenden Kolloids abgeleitet werden. Nicht immer verhalten sich aber die Teilchen, als ob sie mit einer Umhüllung versehen sind. Die roten Blutkörperchen verhalten sich anders als die weißen Blutkörperchen oder die Quarzteilchen, sie wandern im Serum etwa doppelt so schnell wie diese beiden Teilchenarten. Auch bei einem noch weichen 1%igen Gelatinegel wanderten die roten Blutkörperchen noch doppelt so schnell wie die weißen Blutkörperchen und Quarz. Die weißen Blutkörperchen werden also in dem Quarz wahrscheinlich von der Gelatine umhüllt, die roten nicht. Es hat den Anschein, als ob diese Erscheinungen mit der Thixotropie zusammenhängen, d. h. der Eigenschaft, daß Gele durch Schütteln verflüssigt werden können. Gelatine ist ausgesprochen thixotrop. Man kann annehmen, daß durch die Bewegung der Teilchen eine Verflüssigung eintritt. Wenn man rote Blutkörperchen und Quarz in Serum mit über 1% Gelatine bringt, diese zu einem harten Gel erstarrt lässt und die Teilchen durch den Strom bewegen lässt, dann wandern anfangs beide Teilchen gleich schnell; durch die Bewegung erweicht aber das Gel, und die roten Blutkörperchen wandern doppelt so schnell. Die Untersuchungen führten Vortr. zu folgenden Schlüssen: Die Elastizität des Gels ist von sehr geringem Einfluß auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit; dies kann durch die Thixotropie erklärt werden. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit ist entgegen der Annahme von Debye und Hückel von der Gestalt der Teilchen unabhängig. Bei vielen Stoffen haben wir eine Umhüllung der Teilchen anzunehmen.

Prof. Dr. Herbert Freundlich: „Über die Thixotropie.“

Die Thixotropie tritt viel allgemeiner auf, als man es bisher dachte. Nicht nur bei organischen Gelen konnte die Erscheinung beobachtet werden, sondern auch bei einer Reihe von anorganischen Verbindungen, so beim Eisenoxyd-sol und dem Aluminiumoxyd-sol. Das Aluminiumoxyd-sol eignet sich wegen seiner Durchsichtigkeit sehr gut dazu, auch andere Eigen-

schaften zu untersuchen, so lässt sich sehr gut die Strömungsdoppelbrechung am Aluminiumoxyd-sol zeigen. Es konnte eine Parallelität zwischen der Thixotropie und der Strömungsdoppelbrechung festgestellt werden. In verdünntem Zustand ist das Aluminiumoxyd-sol nicht strömungsdoppelbrechend, wird es aber auf Zusatz eines Elektrolyten (KCl), um dann bei großen Zusätzen die Eigenschaft der Strömungsdoppelbrechung wieder zu verlieren. In gleicher Weise nimmt die Thixotropie anfangs zu, um dann wieder zu verschwinden. Auch bei Zusatz eines zweiwertigen Elektrolyten ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) beobachtet man diese Erscheinung. Der Parallelismus zwischen Thixotropie und Strömungsdoppelbrechung tritt auch noch bei anderen Erscheinungen auf. So werden durch Zusatz von Aminosäuren sowohl die Thixotropie wie das Auftreten der Strömungsdoppelbrechung verhindert, während umgekehrt Zusatz von Metallen oder Metalloxyden die Erscheinung begünstigt. Es besteht aber nicht unbedingt dieser Zusammenhang zwischen Thixotropie und Strömungsdoppelbrechung. Wenn z. B. das Aluminiumoxyd-sol nach Crum aus Aluminiumacetat langsam hergestellt wird, ist es sowohl thixotrop als auch strömungsdoppelbrechend. Stellt man dagegen das Aluminiumoxyd-sol nach Willstätter schnell durch Fällen von Aluminiumsulfat mit Ammoniumhydrat her, so bekommt man wohl ein thixotropes Sol, das aber nicht mehr strömungsdoppelbrechend ist. Man hat gewisse Kraftwirkungen für das Auftreten der Thixotropie und der Strömungsdoppelbrechung anzunehmen. Nach der quantitativen Untersuchung hat man hier offenbar mit zwei Faktoren zu rechnen. Die Zahl der Teilchen wie die Festigkeit der Bindungen spielen eine Rolle, und diese beiden Faktoren können voneinander getrennt werden. Vortr. bespricht die Untersuchungen, bei denen die Strömungsdoppelbrechung und die Änderung der Zähigkeit der Flüssigkeiten verfolgt wurde. Es zeigte sich, daß die Strömungsdoppelbrechung anfangs ansteigt, dann durch Aufschütteln zu einem großen Wert springt, der nach einiger Zeit wieder absinkt, um durch erneutes Aufschütteln wieder zu springen. Man kann die Erscheinungen in der Weise erklären, daß das Sol zu fest ist; dies ist für die Strömungsdoppelbrechung ungünstig. Lockert man durch Schütteln die Verbindung der Teilchen, so bekommt man Werte, die dem wahren Wert näher liegen.

### Berliner mikrobiologische Gesellschaft.

Berlin, 12. März 1928.

Dr. Beller: „Typhoide Erkrankungen beim Hausegeflügel.“

Vortr. referiert über die Frage, ob die Erreger des Hühnertypus und der Kükenruhr identisch miteinander sind oder nicht. Er hält jedenfalls eine Abtrennung der Kükenruhr vom Hühnertypus für überflüssig. Eine Nahrungsmittelvergiftung durch Eier solcher Hühner hält er für höchst unwahrscheinlich, eher ist eine solche Vergiftung durch Küken-salat möglich. Er betont, daß es sehr zweckmäßig wäre, das Haushuhn als Versuchstier mehr als bisher zu verwenden.

Prof. V. Schilling: „Zelleinschlüsse bei perniziöser Anämie.“

Bei 42 Fällen hat Vortr. in 39 Fällen in den Blutkörperchen Stäbchen gefunden, die bakterioid aussehen. Da bei der Landaschen Rattenanämie der Erreger ähnliche Form besitzt, und die Infektion sich am weitesten beim entmilzten Tier ausbreite, da man ein Ähnliches an Mäusen beobachtete, die durch Germanin geheilt wurden und bei denen dann ebenfalls Stäbchen aufraten, so hält es Vortr. nicht für utopisch, auch bei der perniziösen Anämie einen Erreger zu suchen. Es scheint ihm, daß die Anämie eine Krankheit darstellt, die einen Teil einer großen Gruppe bildet, die mit allgemeinen Schädigungen des Knochenmarks und der Leber einhergeht.