

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur methodologischen Ausgestaltung der Kreis-Reaktion.¹⁾

Von K. TÄUFEL, P. SADLER und F. K. RUSSOW.

Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 1. Juli 1931.)

Es nimmt nicht wunder, daß die mannigfachen Reaktionen, die man zum Zwecke des objektiv chemischen Nachweises des Verderbenseins eines Fettes ausgearbeitet hat, mitunter recht widerspruchsvolle Ergebnisse zeitigen und zudem mit dem Befund der Sinnenprüfung des öfteren nicht übereinstimmen. Sind es doch nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse mindestens zwei Hauptgruppen von Vorgängen, die beim Verderben beteiligt sind und die jeweils zu ganz verschiedenartigen Abbauprodukten führen. Der Gruppe der auf biochemische Einflüsse zurückgehenden Umsetzungen, wo Mikroorganismen (vor allem Schimmelpilze) reaktionsbestimmend eingreifen und als charakteristische Zerfallsstoffe durch β -Oxydation im Sinne von F. Knoop Ketone vom Typ $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{R}$ erzeugen, steht eine ausschließlich chemische Reaktionsfolge gegenüber, die sich nur an ungesättigten Glyceriden bzw. Fettsäuren abspielend, nach A. Tschirch und A. Barben²⁾ durch Autoxydationsvorgänge eingeleitet wird. Je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen kann hierbei eine unterschiedliche Vielheit³⁾ von Zersetzungsprodukten zustande kommen. Neuerdings haben D. Holde, W. Bleyberg und G. Brilles⁴⁾ auf die mögliche Mitbeteiligung des Glycerins in Form der durch partielle Verseifung entstehenden Di- und Monoglyceride hingewiesen. Während sich die biochemischen Umsetzungen anscheinend auf Fette mit Glyceriden mittlerer Molekelgröße⁵⁾ (Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure) beschränken, wobei die Anwesenheit von Wasser (Butter, Margarine) Vorbedingung ist, erfaßt die oxydative Aufspaltung alle Produkte mit ungesättigten Glyceriden. Wenn man von Verderbenheitsreaktionen schlechthin spricht, dann hat man diejenigen im Auge, die auf die Ermittlung des Verderbens der zuletzt beschriebenen Art gerichtet sind.

Als Hauptträger der sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Ranzidität kommen nach A. Scala⁶⁾ und nach W. C. Powick⁷⁾ im wesentlichen der Heptyl- und der Nonylaldehyd in Betracht. Reaktionen, die auf diese beiden Stoffe speziell ansprechen, sind nicht bekannt. Durch die Verderbenheitsproben werden vielmehr meist ganze Stoffklassen mit verschiedenen Vertretern nachgewiesen, deren Zusammenhang mit den Geruchs- und Geschmacks-komponenten nicht aufgeklärt ist (z. B. Reaktionen auf oxydierbare flüchtige Stoffe, auf Verbindungen mit Peroxydcharakter, auf Aldehyde ganz allgemein mit fuchsin-

schwefliger Säure nach Th. v. Fellenberg⁸⁾). Eine Sonderstellung nimmt die Verdorbenheitsreaktion nach H. Kreis ein, bei der, wie auf Grund der eingehenden Untersuchungen von W. C. Powick⁹⁾ sowie J. Pritzker und R. Jungkuntz¹⁰⁾ sichergestellt ist, als charakteristischer Aldehyd der Epihydrinaldehyd $[\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}]$ abgefaßt wird, und zwar durch seine

Fähigkeit zur Bildung gefärbter Kondensationsprodukte mit Phloroglucin, Resorcin, Naphthoresorcin usw. Durch die Aufklärung des Reaktionsmechanismus sowie Erkennung der Störungsmöglichkeiten sind die Grenzen der Kreis-Probe, die in der Praxis eine umstrittene Stellung einnimmt, nachgewiesen, und Täuschungen lassen sich vermeiden.

Mit dem Studium des Reaktionsmechanismus der zum Verderben der Fette führenden Vorgänge, über deren Verlauf bisher nur hypothetische Vorstellungen entwickelt worden sind, seit längerer Zeit beschäftigt, haben wir die Kreis-Reaktion¹¹⁾ gleichsam als Wegweiser durch die Vielheit der Oxydations- und Abbauprozesse benutzt. Dabei war es u. a. notwendig, die Eigenschaften des im freien Zustande nicht bekannten und in der Literatur nicht beschriebenen Epihydrinaldehyds näher kennenzulernen. Er wurde von uns in Form seiner beständigen Acetale (Diäthyl- und Glykolacetal) benutzt, die in Anlehnung an die Arbeiten von A. Wohl und B. Momber¹²⁾, A. Wohl und H. Schweitzer¹³⁾ sowie E. Witzemann¹⁴⁾ dargestellt wurden. Die Untersuchungen, über die an anderer Stelle eingehend zu berichten ist, führten zu einer Modifizierung der Kreis-Reaktion.

Leitet man einen Gasstrom (Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd usw.) durch ein mit Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure angesäuertes Gemisch von Epihydrinaldehyd-Diäthylacetal und Wasser und läßt diesen dann in einer Vorlage, evtl. unter Kühlung, durch eine Absorptionsflüssigkeit (Wasser, Äther, Benzol usw.) streichen, so wird man nach kurzer Zeit in der Vorlage positive Kreis-Reaktion feststellen. Bei diesem Versuch kann es sich nicht um ein ausschließliches Übergehen von unverändertem Diäthylacetal handeln, dessen Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei 165° liegt. Dies geht daraus hervor, daß die wässerige Lösung des Acetals sich den Aldehydreagenzien gegenüber indifferent verhält,

⁸⁾ Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 15, 198 [1924].

⁹⁾ l. c.

¹⁰⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 52, 195 [1926]; 54, 242 [1927]; 57, 419 [1929].

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 23, 802 [1899]. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch wird die Reaktion folgendermaßen ausgeführt: 1 cm³ Öl oder geschmolzenes Fett und 1 cm³ Salzsäure (1,19) werden während 1 Minute geschüttelt, hierauf mit 1 cm³ kalt gesättigter Benzol-Resorcin-Lösung versetzt und einmal kräftig durchgeschüttelt. Ranzige Fette geben rotviolette Farbtöne; während man statt Resorcin eine 0,1%ige ätherische Lösung von Phloroglucin, so treten leuchtend rote Färbungen auf.

¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 3346 [1914].

¹³⁾ Ebenda 40, 92 [1907].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1908 [1914].

¹⁾ Diese Veröffentlichung umfaßt den einen Teil des Inhaltes des Vortrages, den der eine von uns (T.) auf der 44. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Wien 1931 in der Fachgruppe für Fettchemie gehalten hat.

²⁾ Schweiz. Apoth.-Ztg. 62, 281 [1924].

³⁾ Vgl. A. Scala, Staz. sperim. agrar. Ital. 30, 613 [1897]. W. C. Powick, Journ. agricult. Res. 26, 323 [1923]. K. Täufel u. J. Müller, Biochem. Ztschr. 219, 341 [1930].

⁴⁾ Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 3, 25 [1931].

⁵⁾ M. Stärkle, Biochem. Ztschr. 151, 370 [1924].

⁶⁾ Staz. sperim. agrar. Ital. 30, 613 [1897].

⁷⁾ Journ. agricult. Res. 26, 323 [1923].

während die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung, mit Schiffischem Reagens, mit ammoniakalischer Silberlösung positive Reaktionen liefert. Daraus ist zu folgern, daß der Epihydrinaldehyd flüchtig ist und zum mindesten eine beschränkte Haltbarkeit besitzt, wofür sich noch weitere Anhaltspunkte ergeben haben.

Analoge Übertreibversuche lassen sich mit ranzigem Fett ausführen. Während ohne Ansäuern in der Vorlage im allgemeinen höchstens sehr schwache Reaktion zu beobachten ist, verstärkt sich diese wesentlich, wenn vor dem Durchgang von Luft Mineralsäure zugemischt wird. Nach dieser Feststellung zu schließen, liegt der Epihydrinaldehyd im verdorbenen Fett nur zum kleinen Teil (freie Säure in ranzigen Fetten!) im freien Zustande vor, er ist im wesentlichen in gebundener Form vorhanden, aus der er erst durch Säure in Freiheit gesetzt wird.

Diese Beobachtungen waren der Ausgangspunkt zu einer Abänderung der Ausführungsform der Kreis-Reaktion. Wegleitend war dabei der Wunsch, die Farb-reaktion aus dem inhomogenen, mitunter stark eigen-gefärbten Reaktionsgemisch auf eine tunlichst in-differente Unterlage zu verlegen, auf der die zu er-wartenden Färbungen durch Kontrast möglichst stark hervortreten. Nach mannigfachen Versuchen wurde schließlich folgende Arbeitsweise als brauchbar befunden.

Das zu untersuchende Fett wird in einem Reagens-glas entsprechender Größe mit der gleichen Menge kon-zentrierter Salzsäure versetzt. Gleichzeitig bereitet man einen Bausch aus rein weißer Watte (am besten Ver-bandwatte), den man an der später in das Reagensglas einzuführenden Stelle mit etwa 1 cm³ einer 1%igen äthe-rischen Lösung von Phloroglucin tränkt und dann mit 10 Tropfen einer mindestens 20%igen Salzsäure versetzt. Diesen Wattebausch schiebt man nun so tief in das im oberen Teil nicht mit Fett benetzte Reagensglas ein, daß er sich ganz innerhalb desselben befindet. Nun schüttelt man 1—2 min lang kräftig durch, ohne den Wattepfropfen mit dem Reaktionsgemisch zu bespritzen. Wurde als Untersuchungssubstanz z. B. eine wässrige Lösung von Epihydrinaldehyd-Diäthylacetal oder -Glykolacetal be-nutzt, so machi sich schon nach kurzer Zeit auf der weißen Watte ein leuchtend roter Anflug bemerkbar, herrührend vom gebildeten Phloroglucid. Beim Prüfen von Fett, bei dem die Konzentration an Epihydrin-aldehyd meist klein bleibt, ist es notwendig, das Re-aktionsgemisch im Wasserbad einige Minuten vorsichtig bis auf etwa 60° zu erwärmen. Auch der geringste An-flug des leuchtend roten, aus dem Epihydrinaldehyd ent-standenen Phloroglucids ist auf der weißen Watte fest-stellbar. Die analoge Reaktion mit Resorcin, die mehr blaustichige Farbtöne liefert, ist etwas weniger empfind-lich und wurde nicht weiter herangezogen.

Zu dieser Vorschrift sei noch folgendes bemerkt:

1. Um nicht irgendwelche unkontrollierbaren Umsetzungen des Fettes unter dem Einfluß der starken Salzsäure herbeizu-führen, erscheint es angezeigt, das Reaktionsgemisch nicht längere Zeit auf höhere Temperaturen zu erwärmen.
2. Das vollständige Einführen des Wattebauschs in das Reagensglas ist eine notwendige Vorsichtsmaßregel. Es ist bekannt, daß das Phloroglucin eine sehr reaktionsfähige Sub-stanz ist. An der Luft bilden sich, besonders im fein zerteilten Zustand, wie er beim Verdunsten einer ätherischen Lösung entsteht, leicht Oxydationsprodukte, die mit unverändertem Phloroglucin unter dem Einfluß von Salzsäure zu schwach rosa gefärbten Verbindungen zusammentreten. Um diese Störung tunlichst zu vermeiden, erfolgt das vollständige Einführen des Wattebauschs. Aus dem gleichen Grunde wurde davon Ab-

stand genommen, die weiße Tüpfelplatte zum Träger der Reaktion zu machen. Auch die Verwendung eines mit Phloro-glucin-Äther und Salzsäure getränkten Filtrierpapiers erwies sich als weniger geeignet, da hierbei an der Grenzzone zwischen feucht und trocken meist ein rötlicher Rand auch bei Abwesen-heit von Epihydrinaldehyd beobachtet wurde. Diese Störung wird hintangehalten, wenn man das Reagenspapier feucht hält.

3. Den Wattebausch befeuchtet man am besten mit einer etwa 20%igen Salzsäure. Durch Steigerung der Konzentration kann eine gewisse Erhöhung der Empfindlichkeit erreicht werden. Allerdings ist dabei gleichzeitig mit der Gefahr einer teilweisen Hydrolyse der Watte zu rechnen, wobei schwach gelbliche, die Beobachtung beeinträchtigende Farbtöne auf-treten können.

4. Es ist darauf zu achten, daß beim Einführen des feuchten Wattebauschs in das Reagensglas die Tränkflüssigkeit (Salz-säure und ätherische Phloroglucinlösung) nicht in das Reaktions-gemisch fließt, da sonst zum mindesten ein Teil des Epihydrin-aldehyds mit dem hinzugetretenen Phloroglucin kondensiert und damit der anzustellenden Probe entzogen wird.

Über die Empfindlichkeit der Reaktion in der vor-stehend beschriebenen Ausführungsform ist folgendes zu sagen. Die wie üblich angestellte Kreis-Probe spricht herauf bis zu außerordentlich weitgehender Verdünnung an. Wir stellten fest, daß bei einer wässrigen Lösung des Epihydrinaldehyd-Diäthylacetals die Grenzkonzen-tration (Verdünnungsgrenze) bei einer Verdünnung von etwa 1 : 1 200 000 liegt; dabei tritt noch eine deutlich wahrnehmbare Reaktion ein. Macht man die (sicher nicht ganz zutreffende) Annahme, daß die Umsetzung des Epihydrinaldehyd-Diäthylacetals vollständig ist, so be-deutet dies, da man etwa 1 cm³ der oben erwähnten Ver-dünnung anwenden wird, daß die Erfassungsgrenze des Epihydrinaldehydes auf etwa 0,5 γ festzulegen ist; wahr-scheinlich aber ist die Phloroglucid-Bildung nicht voll-ständig, die Reaktion also noch empfindlicher. Sie geht demnach weit über jene Grenzen hinaus, wie sie von J. Pritzker und R. Jungkuntz¹⁵⁾ auf Grund von approximativen Versuchen festgestellt wurden.

In der vorstehend angegebenen abgeänderten Form ist die Empfindlichkeit der Kreis-Reaktion von ähnlicher Größenordnung, vielleicht etwas geringer. Um mit der Grenzkonzentration des Epihydrinaldehyd-Diäthylacetals 1 : 1 200 000 (in Wasser oder Paraffin) noch eine ein-deutige Farbreaktion zu erhalten, sind etwa 2 cm³ Unter-suchungsflüssigkeit notwendig. Die Erfassungsgrenze ist somit bei etwa 0,9 γ Epihydrinaldehyd zu ziehen. Den geringen Rückgang der Empfindlichkeit gegenüber der gewöhnlichen Methodik kann man aber um so leichter in Kauf nehmen, als man sich bei dieser modifizierten Form von der die Beobachtung meist in viel größerem Maße beeinträchtigenden Eigenfarbe des Fettes freimacht.

Von dem einen von uns wurden an anderer Stelle die wichtigsten Fehlerquellen der Kreis-Reaktion auf-gezeigt¹⁶⁾. Die dort erwähnten Möglichkeiten: Zerstörung des als Zwischenprodukt gebildeten Epihydrinaldehyds oder des Phloroglucins, insbesondere durch die Peroxyde des Fettes oder des angewandten Äthers, Beschlagnahme des Phloroglucins durch andere beim Fettabbau ent-standene Aldehyde der aliphatischen Reihe, Vor-täuschung eines positiven Befundes durch sonstige, mit Phloroglucin reagierende Stoffe (Vanillin, Eugenol, Zimt-aldehyd usw.¹⁷⁾) machen sich begreiflicherweise auch bei der Kreis-Reaktion in ihrer modifizierten Ausführungs-

¹⁵⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 419 [1929].

¹⁶⁾ K. Täufel u. J. Müller, ebenda 60, 476 [1930].

¹⁷⁾ Die dabei auftretenden Farbtöne sind nach W. C. Powick spektroskopisch von der Farbe der Verbindung des Epihydrinaldehyds mit Phloroglucin unterscheidbar.

form geltend. Man wird daher auch bei ihrer Anwendung zu einem der Kritik standhaltenden Urteil über die Beschaffenheit des zu untersuchenden und zu bewertenden Fettes nur dann gelangen — wo die sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Ranzidität deutlich hervortreten, erübrigt sich ja jede Untersuchung —, wenn neben der Kreis-Reaktion auch die anderen Proben (nach v. Fellenberg, Peroxydprobe usw.) das Ergebnis stützen. Die vorstehend festgestellte, überaus große Empfindlichkeit der Kreis-Reaktion ist für wissenschaftliche Untersuchungen außerordentlich wertvoll. Aber auch der Praxis ist dadurch, entgegen den bisher vielfach geäußerten Meinungen, ein treffliches analytisches Hilfsmittel an die Hand gegeben. Der eindeutig positive Ausfall der Probe bei sinnlich einwandfreien Fetten zeigt gewissermaßen voraussagend den Beginn jener Vorgänge an, die innerhalb einer gewissen Zeitspanne zum Verderben führen werden. Dieser große symptomatische Wert verdient hervorgehoben zu werden; der Praxis ist

damit die Möglichkeit verschafft, rechtzeitig die sachdienlichen Maßnahmen zu ergreifen.

Das bei der vorstehend beschriebenen Abänderung der Kreis-Reaktion angewandte Prinzip der Verlegung einer Farbreaktion auf eine kontrastreiche Unterlage, wie es beim Gebrauch von Indikator- und Reagenspapieren seit langem angewendet und neuerdings besonders von F. Feigl bei der Tüpfelanalyse benutzt wird, hat uns Veranlassung gegeben, eine Reihe anderer lebensmittelchemisch und biochemisch wichtiger Reaktionen nach dieser Richtung hin auszugestalten; darüber wird demnächst zu berichten sein. Die Feststellung der Flüchtigkeit und der zum mindesten zeitlich beschränkten Haltbarkeit des Epihydrinaldehyds hat uns ferner Versuche darüber anstellen lassen, den Nachweis verdorbenen Fettes in Lebensmitteln, bei denen man bisher infolge der Anwesenheit anderer störender Stoffe eine vorherige zeitraubende Extraktion zur Abscheidung des Fettes vornehmen mußte, unmittelbar zu führen. [A. 111.]

Nachtrag.

Im Manuskript meiner Arbeit „Zur Erklärung des Klopfens in den Vergasermotoren und der Wirkung der Antiklopfmittel“ (diese Ztschr. 44, 130 [1931]) hat die Redaktion größere Kürzungen vorgenommen, wodurch auch eine Literaturübersicht in Wegfall gekommen ist. Ich möchte jedoch nachträglich eine

Arbeit erwähnen, die mir bei der Auswahl der Versuchsapparatur viel genützt hat, und zwar die Arbeit Klüsener (Forschungsheft des VDI. Nr. 309/1928), in welcher sich der Verfasser mit Explosionsversuchen in einer zylindrischen Bombe befaßt und Druckkurven erhält, die teilweise mit den meinigen übereinstimmen. J. Lorentzen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

VIII. Internationaler Kongreß für Photographie.

Dresden, 3. bis 8. August 1931.

Unter dem Vorsitz von Prof. Luther wurde der Kongreß zum erstenmal an einem deutschen Tagungsort eröffnet. Etwa 300 Teilnehmer aus 14 verschiedenen Ländern, darunter Vertreter der gesamten photographischen Industrie der Welt, waren nach Dresden gekommen.

Der Ehrenvorsitzende Prof. Bodenstein, Berlin, bezeichnete als Ziel des Kongresses die weitgehende Förderung photographischer Forschung, um die möglichst naturgetreue und naturfarbige Wiedergabe der zu photographierenden Objekte zu erreichen. Ferner soll die Anwendung der Photographie als Hilfsmittel anderer Wissenschaften weiter ausgebaut werden.

Bodenstein ging dann auf die Grundlage aller photochemischen Prozesse, das Einsteinsche Äquivalentgesetz, und auf die Untersuchungen, die zu seiner Prüfung angestellt wurden, ein¹⁾. —

Dr. Sheppard, Rochester: „Über photographische Empfindlichkeit, latentes Bild und Entwicklung.“

Zwei Theorien der Entstehung bzw. des Charakters des latenten Bildes stehen heute zur Diskussion. Die Silberkeimtheorie sieht den entscheidenden Primärprozeß in der photochemischen Reaktion $\text{Br}^- + h\nu \rightarrow \text{Br} + \ominus$, der sofort $\text{Ag}^+ + \ominus \rightarrow \text{Ag}$ folgen muß. Das atomare Silber katalysiert die Entwicklung, bildet also selbst das „latente Bild“. Renwick äußerte eine andere Auffassung des Primärvorganges und nimmt Koagulation des Halogensilbers an. Weigert stellte eine Micellartheorie des latenten Bildes auf. Für die erste Auffassung spricht die Übereinstimmung der Spektralgebiete für Absorption, Photoleitfähigkeit und photographische Empfindlichkeit. Diese Gebiete verschieben sich auch nicht, wenn man die Schicht mit Chromsäure desensibilisiert. Die energetischen Verhältnisse lassen sich — wenigstens für KBr als Modellsubstanz — aus den Versuchen von Pohl und Hilsch berechnen; bei AgBr liegen verschiedene energetische Zwischenstufen vor, die die Verhältnisse vorläufig noch zu unübersichtlich erscheinen lassen. Votr. hat die Reifungskeime (nach den Untersuchungen von Weigert und Lühr: Ursilber) näher untersucht und gefunden, daß neben dem atomaren Silber auch Schwefelsilberkeime gebildet

werden. Die Werte für die hieraus errechnete Gesamtsilbermenge der Keime stimmen mit den Ursilberwerten von Weigert überein. Es werden dann noch die Mindestmengen Photosilber, die für die Entwicklung nötig sind, berechnet; ihre für die Aktivierung der Entwicklung günstigste räumliche Verteilung wird diskutiert. Diesen Vorstellungen schließt sich die Adsorptionstheorie der Entwicklung gut an, für die als weiterer Beweis der Nachweis von Komplexverbindungen zwischen Entwickler, Halogensilbermolekülen, Sensibilisatoren usw. dient. Votr. schließt sich einer früheren Bemerkung von Lüppecramer an, der sagt, daß nur der Gestaltchemiker oder -physiker, der die photographische Schicht als Ganzes betrachtet und die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Faktoren im Auge behält, zum Verständnis der photographischen Vorgänge gelangen wird. —

Prof. Pohl, Göttingen: „Der photochemische Elementarprozeß in Alkalihalogenidkristallen und der elektrische Nachweis des latenten Bildes²⁾.“ —

Prof. Smekal, Halle: „Latentes Bild und Kristallstruktur.“

Votr. betrachtet die Topochemie des latenten Bildes. Er arbeitet ebenso wie Pohl vorläufig unter Benutzung einer Modellsubstanz, des NaCl-Kristalls. Eigenabsorption des NaCl-Gitters und photochemisches Empfindlichkeitsgebiet zeigen einen Unterschied, der sich nur so erklären läßt, daß die eingestrahelte Energie nicht an den NaCl-Molekülen selbst wirksam wird, sondern zuerst an Störungsstellen angreift. Die Beeinflussung des photochemischen Prozesses durch in bekannter Weise künstlich erzeugte Störungsstellen (mechanische oder thermische Verformung) spricht im gleichen Sinne. Der Zusammenhang der Störungsstellen, die aus fremden Verunreinigungen oder aus Na-Atomen bestehen können, mit den Farbzentren des latenten Bildes läßt sich direkt sichtbar machen. Es läßt sich ferner zeigen, daß in den in der Photographie benutzten Silberhalogeniden gleichartige Störungsstellen vorhanden sind. —

Eine gute Bestätigung dieser Betrachtungen brachte die Mitteilung von Prof. Schaum, Gießen: „Ultramikroskopische Studien an lichtempfindlichen Kristallen“, die deshalb schon hier referiert sei. Schaum verfolgte die photochemische Veränderung von Cu- und Ag-Salzen im Dunkelfeld unter Benutzung des neuen Ultrapak-Kondensors von Leitz. Bei Belichtung verfärbten sich zuerst die optisch leeren Kristalle, das Metall scheidet sich also anfangs atomdispers ab. Dann kann man im weiteren Verlauf die Bildung von Ultramikronen beobachten,

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 43, 819 [1930].

²⁾ Siehe diese Ztschr. 44, 363 [1931].