

## Analytisch-technische Untersuchungen

Zur methodologischen Ausgestaltung der Kreis-Reaktion.<sup>1)</sup>

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

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 Verdorbenseins eines Fettes ausgearbeitet hat, mitunter recht widersprüchvolle 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  $\beta$ -Oxydation im Sinne von F. Knoop Ketone vom Typ  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$  erzeugen, steht eine ausschließlich chemische Reaktionsfolge gegenüber, die, sich nur an ungesättigten Glyceriden bzw. Fettsäuren abspielend, nach A. Tschirch und A. Barben<sup>2)</sup> durch Autoxydationsvorgänge eingeleitet wird. Je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen kann hierbei eine unterschiedliche Vielheit<sup>3)</sup> von Zersetzungspprodukten zustande kommen. Neuerdings haben D. Holdé, W. Bleyberg und G. Brilles<sup>4)</sup> 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 Molekellgröße<sup>5)</sup> (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 Verdorbenheitsreaktionen 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. Scala<sup>6)</sup> und nach W. C. Powick<sup>7)</sup> im wesentlichen der Heptyl- und der Nonylaldehyd in Betracht. Reaktionen, die auf diese beiden Stoffe speziell ansprechen, sind nicht bekannt. Durch die Verdorbenheitsproben werden vielmehr meist ganze Stoffklassen mit verschiedenen Vertretern nachgewiesen, deren Zusammenhang mit den Geruchs- und Geschmackskomponenten nicht aufgeklärt ist (z. B. Reaktionen auf oxydierbare flüchtige Stoffe, auf Verbindungen mit Peroxydcharakter, auf Aldehyde ganz allgemein mit fuchsint-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Schweiz. Apoth.-Ztg. 62, 281 [1924].

<sup>3)</sup> 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].

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

<sup>5)</sup> M. Stärkle, Biochem. Ztschr. 151, 370 [1924].

<sup>6)</sup> Staz. sperim. agrar. Ital. 30, 613 [1897].

<sup>7)</sup> Journ. agricult. Res. 26, 323 [1923].

schwefliger Säure nach Th. v. Fellenberg<sup>8)</sup>). Eine Sonderstellung nimmt die Verdorbenheitsreaktion nach H. Kreis ein, bei der, wie auf Grund der eingehenden Untersuchungen von W. C. Powick<sup>9)</sup> sowie J. Pritzker und R. Jungkunz<sup>10)</sup> sichergestellt ist, als charakteristischer Aldehyd der Epiphydrinaldehyd  $\text{[CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO]}$  abgefaßt wird, und zwar durch seine

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \end{array}$

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-Reaktion<sup>11)</sup> 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 Epiphydrinaldehyds 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. Moember<sup>12)</sup>, A. Wohl und H. Schweitzer<sup>13)</sup> sowie E. Wittemann<sup>14)</sup> 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 Epiphydrinaldehyd-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 wässrige Lösung des Acetals sich den Aldehydreagenzien gegenüber indifferent verhält,

<sup>8)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 15, 198 [1924].

<sup>9)</sup> I. c.

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

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 22, 802 [1899]. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch wird die Reaktion folgendermaßen ausgeführt: 1 cm<sup>3</sup> Öl oder gesmolzenes Fett und 1 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1,19) werden während 1 Minute geschüttelt, hierauf mit 1 cm<sup>3</sup> kalt gesättigter Benzol-Resorcin-Lösung versetzt und einmal kräftig durchgeschüttelt. Ranzige Fette geben rotviolette Farbtöne; verwendet man statt Resorcin eine 0,1%ige ätherische Lösung von Phloroglucin, so treten leuchtend rote Färbungen auf.

<sup>12)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 3346 [1914].

<sup>13)</sup> Ebenda 40, 92 [1907].

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1908 [1914].

während die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung, mit Schiffsschem Reagens, mit ammonikalischer Silberlösung positive Reaktionen liefert. Daraus ist zu folgern, daß der Ephydrinaldehyd 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 Ephydrinaldehyd im verdorbenen Fett nur zum kleinen Teil (freie Säure in ranzigen Fetten!) im freien Zustand 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 Farbreaktion aus dem inhomogenen, mitunter stark eigengefärbten Reaktionsgemisch auf eine tunlichst indifferenten Unterlage zu verlegen, auf der die zu erwartenden Färbungen durch Kontrast möglichst stark hervortreten. Nach mannigfachen Versuchen wurde schließlich folgende Arbeitsweise als brauchbar befunden.

Das zu untersuchende Fett wird in einem Reagensglas entsprechender Größe mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Gleichzeitig bereitet man einen Bausch aus rein weißer Watte (am besten Verbandwatte), den man an der später in das Reagensglas einzuführenden Stelle mit etwa  $1 \text{ cm}^3$  einer 1%igen ätherischen 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 Wattepropfen mit dem Reaktionsgemisch zu bespritzen. Wurde als Untersuchungssubstanz z. B. eine wässrige Lösung von Ephydrinaldehyd-Diäthylacetal oder -Glykolacetal benutzt, so macht 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 Ephydrinaldehyd meist klein bleibt, ist es notwendig, das Reaktionsgemisch im Wasserbad einige Minuten vorsichtig bis auf etwa  $60^\circ$  zu erwärmen. Auch der geringste Anflug des leuchtend roten, aus dem Ephydrinaldehyd entstandenen Phloroglucids ist auf der weißen Watte feststellbar. Die analoge Reaktion mit Resorcin, die mehr blaustichige Farbtöne liefert, ist etwas weniger empfindlich 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 herbeizuführen, erscheint es angezeigt, das Reaktionsgemisch nicht längere Zeit auf höhere Temperaturen zu erwärmen.

2. Das vollständige Einführen des Wattebausches in das Reagensglas ist eine notwendige Vorsichtsmaßregel. Es ist bekannt, daß das Phloroglucin eine sehr reaktionsfähige Substanz 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 Wattebausches. Aus dem gleichen Grunde wurde davon Ab-

stand genommen, die weiße Tüpfelplatte zum Träger der Reaktion zu machen. Auch die Verwendung eines mit Phloroglucin-Äther und Salzsäure getränkten Filterpapiers erwies sich als weniger geeignet, da hierbei an der Grenzzone zwischen feucht und trocken meist ein rötlicher Rand auch bei Abwesenheit von Ephydrinaldehyd 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 auftreten können.

4. Es ist darauf zu achten, daß beim Einführen des feuchten Wattebausches in das Reagensglas die Tränklösigkeit (Salzsäure und ätherische Phloroglucinlösung) nicht in das Reaktionsgemisch fließt, da sonst zum mindesten ein Teil des Ephydrinaldehyds mit dem hinzugefügten Phloroglucin kondensiert und damit der anzustellenden Probe entzogen wird.

Über die Empfindlichkeit der Reaktion in der vorstehend beschriebenen Ausführungsform ist folgendes zu sagen. Die wie üblich angestellte Kreis-Probe spricht heraus bis zu außerordentlich weitgehender Verdünnung an. Wir stellten fest, daß bei einer wässrigen Lösung des Ephydrinaldehyd-Diäthylacetals die Grenzkonzentration (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 Ephydrinaldehyd-Diäthylacetals vollständig ist, so bedeutet dies, da man etwa  $1 \text{ cm}^3$  der oben erwähnten Verdünnung anwenden wird, daß die Erfassungsgrenze des Ephydrinaldehydes auf etwa  $0,5 \gamma$  festzulegen ist; wahrscheinlich aber ist die Phloroglucid-Bildung nicht vollständig, die Reaktion also noch empfindlicher. Sie geht demnach weit über jene Grenzen hinaus, wie sie von J. Pritzker und R. Jungkunz<sup>15)</sup> 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 Ephydrinaldehyd-Diäthylacetals 1 : 1 200 000 (in Wasser oder Paraffin) noch eine eindeutige Farbreaktion zu erhalten, sind etwa  $2 \text{ cm}^3$  Untersuchungslösigkeit notwendig. Die Erfassungsgrenze ist somit bei etwa  $0,9 \gamma$  Ephydrinaldehyd 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 aufgezeigt<sup>16)</sup>. Die dort erwähnten Möglichkeiten: Zerstörung des als Zwischenprodukt gebildeten Ephydrinaldehyds oder des Phloroglucins, insbesondere durch die Peroxyde des Fettes oder des angewandten Äthers, Beschlagnahme des Phloroglucins durch andere beim Fettabbau entstandene Aldehyde der aliphatischen Reihe, Vortäuschung eines positiven Befundes durch sonstige, mit Phloroglucin reagierende Stoffe (Vanillin, Eugenol, Zimtaldehyd usw.<sup>17)</sup>) machen sich begreiflicherweise auch bei der Kreis-Reaktion in ihrer modifizierten Ausführungs-

<sup>15)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 419 [1929].

<sup>16)</sup> K. Täufel u. J. Müller, ebenda 60, 476 [1930].

<sup>17)</sup> Die dabei auftretenden Farbtöne sind nach W. C. Powick spektroskopisch von der Farbe der Verbindung des Ephydrinaldehyds 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 auszustalten; 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 Manuscript 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 genutzt 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, ein<sup>1)</sup>. —

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  $\text{Br}^- + \text{hv} \rightarrow \text{Br} + \ominus$ , 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 Primärorganges 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 Hirsch berechnen; bei AgBr liegen verschiedene energetische Zwischenstufen vor, die die Verhältnisse vorläufig noch zu unübersichtlich erscheinen lassen. Vortr. 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. Vortr. schließt sich einer früheren Bemerkung von Lippocramer 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 Bildes<sup>2)</sup>.“ —

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

Vortr. 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 eingestrahlte 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. Schau, Gießen: „Ultramikroskopische Studien an lichtempfindlichen Kristallen“, die deshalb schon hier referiert sei. Schau verfolgte die photochemische Veränderung von Cu- und Ag-Salzen im Dunkelfeld unter Benutzung des neuen Ultropak-Kondensors von Leitz. Bei Belichtung verfärben 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,

<sup>1)</sup> Siehe diese Ztschr. 43, 819 [1930].

<sup>2)</sup> Siehe diese Ztschr. 44, 363 [1931].