

datiert von dem Tage, als der italienische Physiologe Menghini (1745) das Eisen im Blut entdeckte. Ungezählte Untersuchungen hierüber sind seitdem entstanden, aber das Problem hat seine Geheimnisse noch nicht ganz enthüllt. Meines Erachtens hat man es zu sehr vereinfacht, indem man die Anämie als eine singuläre Mangelerkrankung behandelte, die allein mit Eisen beseitigt werden könnte. Hämoglobin kann zwar ohne Eisen nicht existieren, aber es hat, wie die klassischen Untersuchungen von Emil Fischer und Hans Fischer gezeigt haben, ein sehr kompliziert gebautes Molekül. Seine Totalsynthese ist das Ergebnis zahlreicher Reaktionen und erfordert sicher das Hinzutreten vieler Katalysatoren.

Inzwischen haben einige in den Vereinigten Staaten an künstlich anämisch gemachten Ratten angestellte Versuche gezeigt, daß für die Regeneration des Hämoglobins Kupfer wichtig ist. (Elvehjem, Hart, Lindow, Peterson, Steenbock, Waddell usw.) Auch Zink, Mangan usw. spielen vielleicht hier eine Rolle. Wie ich an mehreren Arbeiten in meinem Laboratorium zeigte, ist die Leber ein Organ, das teilweise reich an Mineralkatalysatoren ist, woraus sich ohne Zweifel die Erfolge bei der Behandlung der perniziösen Anämie nach der Methode von Whipple erklären.

Ich könnte andere Beispiele anfügen, die vielversprechenden Ergebnisse erwähnen, die ich mit Macheboeuf — bestätigt durch Rathery und Levina — bei der Behandlung einiger Formen der Diabetes mit Nickel, Kobalt usw. erhalten habe, glaube aber genug Beweise für die Wichtigkeit katalytischer Elemente in der Heilkunst gebracht zu haben.

Zusammenfassend: das Studium der chemischen Elementarzusammensetzung der lebenden Substanz zeigt, daß sie aus ungefähr 30 Metallen und Metalloiden aufgebaut ist, die sich in 2 Hauptgruppen einteilen lassen. Einige, wie der Kohlenstoff, der Stickstoff usw., im wesentlichen in der Form der Glucid-, Fett- und Eiweißkörper, bilden die Hauptmasse des Körpers; das sind die plastischen Elemente. Sehr wahrscheinlich könnte sich der Lebensprozeß nicht abspielen, wenn sie

allein vorkämen. Es ist nicht ersichtlich, wie ein Gemenge von Zucker oder Stärke, festen oder flüssigen Fetts, von Eiweiß, Casein oder Gluten, selbst bei Gegenwart von Chlor, Natrium, Kalium, von Kalk- oder Magnesiumsalzen, in Reaktion treten und bei gewöhnlicher Temperatur, mit der uns im Tier- und Pflanzenreich bekannten Leichtigkeit diese vielfältigen exothermen Umwandlungen erzeugen könnte.

Aber da gibt es Elemente, die sich aus der zweiten Gruppe rekrutieren und nur in unendlich winzigen Mengen vorkommen, diese ungeheuer wichtigen Elemente wirken nun nicht anders wie Katalysatoren. Nicht alle von ihnen sind vollständig bekannt, aber man kennt sie genügend, um zu begreifen, daß durch ihr Eingreifen — sei es vereinzelt oder zusammen — alle jene erstaunlichen Umwandlungen im Schoß der lebenden Materie vor sich gehen.

So erscheint schließlich der tierische oder pflanzliche Organismus unter chemischem Gesichtspunkt wie eine Art Oligarchie, in der eine ungeheure Menge passiver Elemente von einer kleinen Zahl katalytischer Elemente beherrscht wird.

[A. 179.]

Literatur:

1. G. Bertrand u. Rosenblatt, Bull. Soc. Chim., (4) 29, 910 [1921]; 30, 1399 [1921].
2. G. Bertrand u. Medigreceanu, ebenda (4) 11, 665, 857 [1912]; 13, 18 [1913].
3. G. Bertrand, ebenda, 11, 717 [1894]; 13, 361, 1095 [1895]; 15, 689 ff. [1896].
4. Siehe Agenda du Chimiste (Hachette, Paris) 1897, 544.
5. G. Bertrand, Bull. Soc. Chim., (4) 11, 400, 494 [1912].
6. G. Bertrand u. B. Benzon, Bull. Soc. Chim. biol., 6, 203 [1924].
7. Levine u. Sohm, Journ. biol. Chemistry, 9, 49 [1924].
8. McHargue, Amer. Journ. Physiol., 77, 245 [1926].
9. McCarrison, Indian Journ. med. Res., 14, 641 [1927].
10. G. Bertrand, Bull. Soc. Chim., (3) 17, 619, 753 [1897].
11. Harden u. Young, Journ. Physiol., 32, Nr. 1 [1904].
12. Hackspill, Rollet u. Nicloux, Compt. rend. Acad. Sciences, 182, 719 [1926].
13. Ber. v. intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin, 3, 839 [1903]; siehe auch Ann. Inst. Pasteur, 26, 852 [1912].

Analytisch-technische Untersuchungen

Schwefelbestimmung im Graphit.

Von Ing. L. HARANT,

Lehrkanzel für angewandte Chemie an der mont. Hochschule in Leoben.

(Eingeg. 15. Juli 1931.)

Für die Bestimmung des Schwefels im Graphit kommen im allgemeinen die gleichen Verfahren in Betracht, die zur Ermittlung des Schwefelgehaltes von festen Brennstoffen angewandt werden. In erster Linie das Aufschlußverfahren nach Eschka, mit Natriumcarbonat und Magnesiumoxyd, und die Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat. Da der Graphit keinen organisch gebundenen Schwefel enthält, sind Verluste bei diesem Verfahren nicht zu befürchten.

Wegen der geringen Schwefelmengen — im allgemeinen enthielten die untersuchten Proben 0,05% bis 0,3% S — war eine Einwaage von mindestens 3 g Substanz erforderlich. Ein vollständiger Aufschluß konnte erst nach 4- bis 5stündigem Erhitzen in der Elektromuffel erzielt werden. Die dann noch notwendige Abscheidung der Kieselsäure und die Abscheidung des Bariumsulfats sind sehr zeitraubende Operationen. Für Serienbestimmungen ist die Methode nur schwer anzuwenden.

Auch der Sinteraufschluß nach Feigl¹⁾ mit Kaliumpermanganat und Natriumcarbonat ([:]) im Eisentiegel wurde versucht. Der Aufschluß war in kurzer Zeit vollständig, doch waren sämtliche Werte zu hoch. Blinde Versuche zeigten, daß diese Fehler auf den Schwefelgehalt der Eisentiegel zurückzuführen sind, da diese durch das Aufschlußgemisch stark angegriffen werden.

Das Verfahren von Lant-Eckl²⁾ konnte zur Gesamtschwefelbestimmung verwendet werden, da die Asche sämtlicher hier untersuchter Graphitproben schwefelfrei war. Durch Verbrennen im Sauerstoffstrom wird der Schwefel zu Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd oxydiert. Diese werden in geeigneten Absorptionsmitteln aufgefangen und in der bekannten Weise als Bariumsulfat bestimmt. Auch hier muß die Einwaage entsprechend groß gewählt werden. Es ge-

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 63, 10. ²⁾ Brennstoff-Chem. II, 330.

lingt aber leicht, 3 g Graphit im Sauerstoffstrom in 15 bis 20 Minuten vollständig zu verbrennen.

Um auch dieses Verfahren noch abzukürzen, wurde versucht, die Methode, die Swoboda¹⁾ zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl ausgearbeitet hat, auch auf Graphit anzuwenden. Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist folgendes: Die durch Verbrennen der Probe in Sauerstoffstrom entstandenen Oxyde des Schwefels werden in neutrale Silbernitratlösung geleitet. Die schweflige Säure fällt als Silbersulfid aus und setzt eine äquivalente Menge Salpetersäure in Freiheit. Das eventuell mitentstandene Schwefeltrioxyd bleibt gelöst. Durch Titration der freien Säure mit Lauge kann der Schwefelgehalt direkt bestimmt werden. Da ein Mol. Schwefeldioxyd zwei Mol. Salpetersäure in Freiheit setzt und ein Mol. Schwefeltrioxyd sich zu einem Mol. Schwefelsäure löst, geben bei der Titration zwei Grammäquivalente Alkali in jedem Falle ein Gramm-atom Schwefel an.

Die Silbernitratlösung wird durch Auflösen von 25 g reinem Salz in einem Liter kohlensäurefreien Wassers hergestellt. Sie wird sofort mit 2 cm³ alkoholischer Methylrotlösung versetzt, die als Indikator dient. Diese Absorptionsflüssigkeit muß, falls sie nicht neutral reagieren sollte, mit $\frac{n}{100}$ Salpetersäure oder $\frac{n}{100}$ Lauge auf Gelb neutralisiert werden. 40 cm³ der Lösung müssen auf Zusatz eines Tropfens $\frac{n}{100}$ Salpetersäure einen scharfen Farbumschlag von Gelb in Rot zeigen. Verbrannt wurde in einem im Marssofen erhitzten Porzellan- oder Quarzrohr bei ungefähr 1000° C. Je nach dem Schwefelgehalt der Probe wurde mit Einwaagen von 1 oder 2 g gearbeitet. Die Silbernitratlösung befand sich in einer gewöhnlichen Waschflasche und wurde mit Hilfe eines kurzen Glasrohres an das Verbrennungsrohr angeschlossen.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wurde mit Kalilauge von Kohlendioxyd befreit, durch starke Kaliumpermanganatlösung geleitet, um Schwefeldioxyd zurückzuhalten, dann mit konz. Schwefelsäure getrocknet und eventuell mitgerissene Schwefelsäure mit Aetzkali zurückgehalten.

Die ersten Versuche schlugen fehl, da die Verbrennung infolge zu langsamer Sauerstoffzufuhr nicht vollständig war und in der Vorlage statt weißen Silbersulfids ein mißfärbiger brauner Niederschlag ausfiel. Die dabei erhaltenen Werte waren sämtlich zu hoch. Bei rascherem Sauerstoffstrom wurde die Probe teilweise aus dem Schiffchen in den kalten Teil des Rohres geblasen, und die Verbrennung war unvollständig. Erst als in das nur mehr rotglühende, hintere Ende des Verbrennungsrohrs eine oxydierte Kupfer-

drahtnetzrolle eingeschoben wurde, war die Verbrennung auch bei langsamem Sauerstoffstrom vollkommen.

Die Bestimmung wird wie folgt durchgeführt: Man heizt den Marssofen auf etwa 1000° und leitet gleichzeitig einen langsamen Sauerstoffstrom durch das Rohr, um es auszuspülen und um die Kupferspirale zu oxydieren. Dann schließt man an das Ende des Rohres die Waschflasche an, die ungefähr 40 cm³ der neutralen Silbernitratlösung enthält. Hierauf wird die Probe, von der man 1 bis 2 g in ein unglasiertes Porzellanschiffchen eingewogen hat, in den heißesten Teil des Rohres eingeführt und die Sauerstoffzufuhr verstärkt. Die Temperatur muß so gehalten werden, daß die Asche nicht schmilzt und keine unverbrannten Teile einschließt. Man prüft von Zeit zu Zeit mit einem glimmenden Holzspan, ob die Verbrennung bereits beendet ist und aus der Waschflasche überschüssiger Sauerstoff austritt. Ist dies der Fall, so verbindet man das Ableitungsrohr der Waschflasche mit einer Capillare und prüft durch Einleiten der Verbrennungsgase in Barytlösung, ob noch Kohlendioxyd entweicht. Das Durchleiten des Sauerstoffs muß so lange fortgesetzt werden, bis alle Kohlen-säure aus der Lösung ausgetrieben ist, da diese sonst bei der Titration miterfaßt würde.

Ist die Lösung kohlensäurefrei, so wird die Waschflasche abgeschaltet, das Einleitungsrohr mit kohlensäurefreiem Wasser abgespült und die freie Säure mit Lauge bestimmt.

Anstatt der von Swoboda vorgeschriebenen $\frac{n}{5000}$ Lauge wurde des schärferen Umschlages halber mit $\frac{n}{100}$ Alkali titriert. Bei sehr geringem Schwefelgehalt wurde die Einwaage verdoppelt. Auch mit $\frac{n}{10}$ Lauge kann gearbeitet werden, wenn an Stelle der gewöhnlichen Bürette eine Mikrobürette tritt.

Zu einer Bestimmung benötigt man selbst bei 2 g Einwaage nur 25 bis 30 Minuten.

Versuchsweise wurde auch eine Bestimmung des verbrennlichen Schwefels in einer Koksprobe durchgeführt. Das Resultat war zufriedenstellend.

Die Berechnung des Resultates erfolgt nach der Formel:

$$\% S = \frac{x \cdot 0,00016 \cdot 100}{e}$$

wenn x die bei der Titration verbrauchten ccm $\frac{n}{100}$ Lauge und e die Einwaage bedeutet.

	Beleganalysen		Titrimetrisch
	nach Eschka	nach Lant-Eckl	
Graphit (60°C)	0,247 % S	0,242 % S	0,243 % S
Graphit (80°C)	0,075 % S	0,071 % S	0,074 % S
Koks	0,710 % verbr. S	0,708 % verbr. S	0,705 % verbr. S

Sämtliche Resultate sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen. [A. 120.]

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 269.

Über die katalytische Reduktion der Carboxylgruppe.

Unter obigem Titel hat W. Normann in dieser Zeitschrift¹⁾ mitgeteilt, daß die Reduktion der Carboxylgruppen aliphatischer Verbindungen zur alkoholischen Hydroxylgruppe bei „geeigneten Versuchsbedingungen“ ebenso gut verläuft wie nach der bekannten Methode mit metallischem Natrium, im Gegensatz hierzu aber nicht nur unter Verwendung von Carbonsäureestern als Ausgangsmaterial, sondern auch mit freien Säuren durchführbar sei. Die „geeigneten Versuchsbedingungen“ wurden in einem hohen Wasserstoffdruck (möglichst 250 at) und einer hohen Temperatur gefunden.

Im Anschluß an die Untersuchungsergebnisse, die aus dem Hauptlaboratorium unserer Firma unlängst²⁾ durch W. Schrauth, O. Schenck und K. Stickdorn zu dem

gleichen Thema veröffentlicht wurden, möchten wir darauf hinweisen, daß wir uns selbst seit dem Jahre 1927 mit dem behandelten Thema beschäftigen und unsere Erfahrungen in den Patentanmeldungen D. 56 471 IV/12o vom 30. 8. 28 und D. 56 488 IV/12o vom 4. 9. 28 niedergelegt haben. Gegenstand der Patentansprüche ist einerseits die Behandlung von Fettsäureestern mit Wasserstoff unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen, andererseits die Übertragung des Verfahrens auf freie Fettsäuren als Ausgangsmaterial.

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft.

Erwiderung.

Herr Prof. Schrauth hat den Wunsch ausgesprochen, daß ich seine Arbeiten auf dem veröffentlichten Gebiete ebenfalls berücksichtige.

Es war mir bekannt, daß auch Herr Prof. Schrauth sich mit Forschungen nach der obigen Richtung betätigte. Wir haben

¹⁾ 44, 714 [1931]. ²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1314 [1931].