

scheint. Wird die Benetzungsfähigkeit durch Dispersionsmittel als Benetzungsgeschwindigkeit gemessen, so ergeben sich auch hier Werte, die mit verkleinerter Oberfläche nicht steigen, sondern fallen, also mit der Porenvolumenvergrößerung fallen. Das zeigt die folgende Tabelle:

Aenderung der physikalischen Eigenschaften bei Umwandlung von rhombischem in monoklines Bleichromat.

	Rhombsche Form	Monokline Form	Richtung der Wertzunahme
Kornform	Körnchen	Nadeln	→
Korngröße	um 0,2 μ größer	10—100 μ Lg. kleiner	← →
Oberfläche			
Sedimentvolum in Wasser 1 g . . .	1,7	20	→
Benetzbarkeit durch Öl g/g/min.	1,125	0,335	←
Ölbedarf			
Netzpunkt	13,3	19	→
Schmierpunkt	15	21	→
Fließpunkt	17,5	23,5	→
Trockenzeitzt, Std. .	90	98	→
Quellung nach 80 Ta- gen 0°	1,93	6,34	→
Spez. Gewicht	5,66	5,16	←

Der Übergang in die monokline Form ist, wie ersichtlich, mit einer Abnahme des spezifischen Gewichtes verbunden, so daß wir annehmen müssen, daß die Molekülpackung bei dieser Form weniger dicht ist. Damit ist anzunehmen, daß auch die molekularen Kräftefelder andere sind und sich damit auch die Intensität ändert. Damit ergibt sich auch, daß ein Vergleich chemisch identischer Pigmente von verschiedener Kristallform nicht statthaft ist, wenn es gilt, Gesetzmäßigkeiten derjenigen Größen zu ermitteln, die als Funktionen der Oberflächenentwicklung betrachtet werden. Das eben besprochene Beispiel zeigt aber, daß es in der Hauptsache nicht die Oberflächenkräfte sind, die die Flüssigkeitsadsorption bei der Herstellung einer Dispersion bedingen, sondern daß diese eine durch das Poren-

volumen zahlenmäßig bedingte Raumerfüllung ist, die durch die Oberflächenwirkung zwar variiert, aber nicht maßgebend beeinflußt wird. Damit kommen für die Frage des Ölbedarfs die alten, vielumstrittenen Theorien von Klumpp (15) und Scheifele (17) wieder zu Ehren, und auch das Schwergewicht bei der Beurteilung von Pigmenten oder ähnlichen in Dispersion verarbeiteten Pulvern wird auf die die räumliche Lagerung bedingende Kristallform verlegt. Gerade das Beispiel der beiden Bleichromatmodifikationen zeigt, daß die durch die Nadelform gegebene Raumerfüllung nicht nur den Nachteil des größeren Porenvolumens und damit des erhöhten Ölbedarfs mit all seinen Folgeerscheinungen hat, sondern daß diese Kristallform auch optisch ungünstig ist, weil sie zu bestimmten unregelmäßigen Reflexionen Anlaß geben, die als Seidenglanz in Erscheinung treten. So ergibt sich auch der Komplex der optischen Eigenschaften als abhängig von der Struktur, deren Erforschung auch von diesem Gesichtspunkt für die nächste Zukunft die wichtigste Aufgabe der Anstrichtechnik ist.

Literaturverzeichnis.

1. A. V. Blom, Kolloid-Ztschr. 51, 187 [1930]. — 2. H. Wagner, Ztschr. Mineral., Geol., Paläont. 1928, 428. — 3. U. Hofmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 44, 841 [1931]. — 4. H. Wagner, Kolloid-Ztschr. 54, 310 [1931]. — 5. Enk, ebenda 51, 356 [1930]. — 6. Wöhler u. Dierksen, Ztschr. angew. Chem. 39, 13 [1926]. — 7. Milbauer u. Kohn, Chem.-Ztg. 31, 1567 [1926]. — 8. Grimm, Wolff, Lederle, D. R. P. 419 664, 430 209, 565 179, Ann. J 5330, 5230, 830 u. a. — 9. H. Wagner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 249 [1932]; Farben-Ztg. 38, 932 [1933]. Quillner, Sapir u. Rassudowa, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204, 315 [1932]. — 10. A. Eibner, Chem.-Ztg. 41, 385 [1917]; 42, 469 [1918]. D. R. P. 458 523. — 11. A. Eibner, Malmaterialienkunde S. 143 ff. — 12. Manß, Kempf, Schleede, Ztschr. angew. Chem. 35, 609 [1922]; 36, 293 [1923]. — 13. H. Wagner u. R. Haug, Mikrographie der Buntfarben III, Berlin 1931, S. 6. — 14. H. Wagner, Korrosion u. Metallschutz 8, 66, 225 [1932]. — 15. E. Klumpp, Farben-Ztg. 32, 2306, 2890 [1927]; 33, 1044 [1928]. Kolloid-Ztschr. 55, 348 [1931]. — 16. Vgl. hierzu P. P. v. Weimann, Kolloid-Ztschr. 3, 27 [1908]; 4, 199 [1909]; 38, 129 [1926]. — 17. Scheifele, Farben-Ztg. 32, 2600 [1927].

[A. 55.]

Zur Kenntnis des Leindotteröles.

Von Dr. HANS HELLER, Magdeburg.

(Eingeg. 2. Juni 1933.)

In der gemeinsam mit Clemens Grimme bearbeiteten Chemie und Technologie der pflanzlichen Öle und Fette¹⁾) habe ich auf S. 222 angegeben, daß Leindottersaat (von *Camelina sativa Cr.*) bis zu 34% fettes Öl enthalte, dessen Jodzahl zwischen 135 und 138 schwankt. Ich stützte mich bei diesen Angaben nicht allein auf zuverlässige Literaturangaben, sondern auch auf Analysen, die ich im Laufe der letzten Jahre in westeuropäischen Ölfabriken kennenlernte. Zwar hat A. Shukoff²⁾ im Jahre 1901 für ein russisches Leindotteröl die Jodzahl 152 bis 153 gefunden. Dieser Wert mußte bei gewissenhafter Prüfung aber unberücksichtigt bleiben, denn er bezieht sich auf ein Öl, für das Shukoff die Verseifungszahl 155, also einen ganz unmöglichen Wert, angibt. Ob es sich bei diesem letzten Wert um einen Druckfehler handelt, konnte nicht nachgeprüft werden. Da Shukoff a. a. O. jedoch auch für andere Öle Kennzahlen mitteilt, die fragwürdig erscheinen können (so nennt er z. B. für ein aus Süd-Rußland stammendes Sonnenblumenöl die Jodzahl 136), so mußte der Wert 152 bis 153 für die

¹⁾ Ubbelohdes Handbuch der Chemie u. Technologie der Öle und Fette, 2. Aufl., herausgegeben von H. Heller, Band 2, 1. Abtig. Leipzig 1932.

²⁾ A. Shukoff, Chem. Revue 8, 250 [1901].

Jodzahl des Leindotteröles solange als unzuverlässig unterdrückt werden, als eine exakte Bestätigung fehlte.

In einer Mitteilung von H. A. Boekenoogen³⁾ werden nun neuerdings für zwei Leindotteröle aus russischer Saat Jodzahlwerte von 150 und 154 angegeben. Boekenoogen zieht aus diesen beiden Befunden den Schluß, daß die Jodzahl des Leindotteröles „oft viel höher liegt als 135 bis 138 und dann bei 150 bis 154“.

Zur Klärung der Frage, ob dieser Schluß berechtigt sei, hat Herr Dr. Grimme, Hamburg, auf meine Veranlassung einige Leindottersaatproben von einwandfrei sicherer Herkunft untersucht. Das Ergebnis ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

Herkunft der Saat	Ölgehalt in %	Jodzahl des Öles
2. Absaat aus dem Versuchsfeld des Hamburger Instituts für angew. Botanik	32,8	127,0
Thüringen	35,6	129,2
Belgien	34,3	131,6
Rußland (Handelsprobe)	36,9	149,7

³⁾ H. A. Boekenoogen, Fettchem. Umschau 40, 55 [1933].

Man erkennt ohne weiteres, daß sowohl der Ölgehalt wie die Jodzahl des Öles stark abhängig sind von der Herkunft der Saat. Immerhin ist zweifellos, daß für die Mehrzahl der Leindotteröle die Jodzahlen vergleichsweise niedrig liegen, und daß man nur für Öle aus ost- bzw. nordosteuropäischen Saaten mit den von *Boekenoogen* gefundenen höheren Jodzahlwerten zu rechnen hat. Für solche Saat findet der *Shukoff*sche Jodzahlwert 152 bis 153 nunmehr natürlich Bestätigung.

Die jetzt bekannten Kennzahlen von Leindotter verschiedener Herkunft stellen lehrreiche Beispiele für die Theorie *Ivanows* über die Abhängigkeit der Eigenschaften von Pflanzenölen vom Klima dar. Für Mitteilung weiterer gesicherter Werte wäre ich dankbar.

Zusammenfassung. Ölgehalt von Leindotter-saaten und Jodzahl der daraus gewonnenen Öle hängen stark vom Standort der Pflanzen ab. Russische Leindotteröle haben Jodzahlen, die den Wert 154 erreichen können.

[A. 58.]

Analytische Untersuchungen

Dithizon als Hilfsmittel zum Nachweis von Schwermetallspuren.

Von Dr. HELLMUT FISCHER, Berlin-Siemensstadt.

(Eingeg. 2. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie, anlässlich der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg am 8. Juni 1933.

Ein für die Spurensuche geeignetes analytisches Nachweisverfahren hat vier wesentliche Bedingungen nach Möglichkeit zu erfüllen: Erstens soll der Nachweis eine möglichst niedrige Erfassungsgrenze besitzen, zweitens soll dabei seine Grenzkonzentration möglichst günstig liegen, d. h. also, die nachzuweisende Spur soll noch in einem möglichst großen Quantum des Lösungsmittels erkennbar sein. Als dritte, besonders wichtige Bedingung ist eine hohe Spezifität zu nennen, welche die ungestörte Ausführung des Nachweises neben den meisten anderen Metallen gestattet. Im Zusammenhang damit steht die vierte Forderung nach einem möglichst günstigen Grenzverhältnis des nachzuweisenden Stoffes zu anderen Elementen, welches also den Nachweis der Spur noch in einer möglichst großen Gewichtsmenge der vorherrschenden Elemente zu führen gestattet. Eine weitgehende Erfüllung dieser letzteren Bedingung erscheint für die Spurensuche besonders angebracht.

Den beiden erstgenannten Anforderungen genügen heute bereits eine größere Anzahl mikrochemischer Nachweisverfahren in gleicher Weise, wie z. B. die Spektralanalyse. Auch für die dritte Bedingung, die Forderung nach Eindeutigkeit des Nachweisverfahrens, lassen sich in der Mikrochemie, besonders unter den Farbreaktionen, eine Anzahl guter Beispiele angeben. Es wird hier allerdings die Tatsache oft zu wenig beachtet, daß man, streng genommen, einen Unterschied zwischen spezifischen Reagenzien und spezifisch einstellbaren Reaktionen machen muß. Die Zahl der spezifischen Reagenzien ist heute noch relativ gering. Eine ganze Reihe an sich vieldeutiger Reaktionen kann jedoch durch gewisse Veränderungen der Ausführungsbedingungen, z. B. durch „Maskierung“ ähnlich reagierender Elemente, spezifisch geleitet werden. Es dürfte daher, wie übrigens schon von anderen Fachgenossen betont wurde, richtiger sein, Angaben über Spezifität künftig überhaupt nur auf die in bestimmter Weise ausgeführte Reaktion, nicht aber auf das Reagens zu beziehen.

In diesem Zusammenhang erscheint es vielleicht angebracht, zu den bisher bestehenden „Bestimmungsstücken“ eines analytischen Nachweises, die sich auf die Empfindlichkeit beziehen, noch einen weiteren, zahlenmäßig erfassbaren Ausdruck für die Spezifität zuzugesellen, für den ich die Bezeichnung „Mehrdeutigkeit“ vorschlagen möchte. Als Maß für die Mehrdeutigkeit eines Nachweises gilt die Zahl der Elemente oder Elementgruppen, die unter den Bedingungen des Nachweises gleichfalls reagieren und den Nachweis stören. Die Nachweisreaktion eines Elementes hat z. B. unter

bestimmten Bedingungen die Mehrdeutigkeit 2, wenn sie unter diesen Bedingungen von zwei weiteren Elementen gegeben und durch diese gestört wird. Die Mehrdeutigkeit 0 würde dann einer Spezialreaktion zukommen. Bei einer geringen Mehrdeutigkeit wird man zweckmäßig hinter die Zahl die Symbole der betreffenden Elemente oder Elementgruppen in Klammern setzen.

Die vierte Voraussetzung für die Eignung eines Nachweises zur Spurensuche, die Nachweisbarkeit der Spur in möglichst großen Mengen anderer Elemente, schien bisher von der Mikrochemie im allgemeinen weniger vollkommen erfüllt zu sein als von der Spektralanalyse. Angesichts der Fortschritte, welche die Technik der spezifischen Reaktionseinstellung in der letzten Zeit gemacht hat, dürften die mikrochemischen Nachweise künftig auch in dieser Beziehung durchaus zu ähnlichen Leistungen wie die physikalischen Verfahren befähigt sein. Daß dies in gewissem Grade schon heute der Fall ist, möchte ich an der Verwendung des Dithizons für die Spurensuche in den folgenden Ausführungen näher erläutern.

Das Dithizon (Diphenyl-thiocarbazone), über dessen analytische Eignung schon früher mehrfach berichtet wurde¹⁾, bildet bekanntlich mit einer großen Zahl von Schwermetallen stark innerkomplexe Verbindungen, deren besondere Kennzeichen völlige Unlöslichkeit in Wasser, hingegen ungewöhnlich leichte Löslichkeit in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. CCl_4 , CS_2 usw., und intensive Färbung dieser Lösungen sind. Für die Zwecke des Nachweises mit kleinsten Substanzmengen können die Reaktionen mit einem oder mehreren Tropfen der zu untersuchenden Lösung und wenigen Tropfen des in CCl_4 mit grüner Farbe gelösten Reagens (2–4 mg/100 cm³) ausgeführt werden. Bei inniger Verteilung der CCl_4 -Schicht in der wäßrigen Schicht schlägt die grüne Farbe in die für das betreffende vorhandene Schwermetall typische Färbung um. Die Ausführung geschieht am besten in kleinen Probierröhren (z. B. 5 mm innerer Dmr., etwa 50 mm Länge) mit eingeschliffenen Glasstopfen, in denen man die Reagenslösung mit der wäßrigen Lösung durch kräftiges Durchschütteln in innige Berührung bringt. Man kann die Reaktionen auch auf der Tüpfelplatte ausführen, wobei Reagens und Versuchslösung gut miteinander verrührt werden müssen und der verdunstete Tetrachlorkohlenstoff durch 1–2 Tropfen dieses Lösungsmittels ersetzt wird. Da besonders beim Nach-

¹⁾ H. Fischer, Mikrochemie 8, 325 [1930]; diese Ztschr. 42, 1025 [1929]; Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 4, II, 158 [1926].