

eine ausgezeichnete Richtung in periodischer Anordnung bestehen (d_2). Dieser Zustand ist nematisch. Nach wie vor sind die Moleküle parallel gelagert, aber ihre Enden befinden sich nicht mehr in einer Ebene, sondern die Moleküle sind gegenseitig verschoben. Dreidimensional projiziert ergibt sich dabei folgendes Bild (vgl. Abb. 8): Auch hier haben wir Bauplatten vor uns, in denen die Moleküle aber nicht senkrecht oder geneigt stehen, sondern in deren Ebene sie liegen.

Im weiteren Gegensatz zum smektischen Zustand ist diese Ebene ungeordnet. Allein Parallelorientierung der Moleküle innerhalb der Ebene ist gegeben; der seitliche Abstand und der Betrag der Längsverschiebung dagegen ist variabel. Diese Parallelorientierung ist an sich keine Selbstverständlichkeit, ergibt sich aber mit ziemlicher Sicherheit aus statistischen Gründen, und zwar aus der Tatsache, daß wahrscheinlich die Ausbildung des periodischen Netzebenenabstandes d_2 durch die streuende Carboxylgruppe dann am größten ist, wenn die Moleküle parallel orientiert sind. Auch den nematischen Zustand haben wir einheitlich bei allen untersuchten Stoffen, Seifen, sulfonierten Fettsäuren oder Fettalkohole, festgestellt.

In der Lösung ist das Gel strukturell vorgebildet. Die Parallelorientierung der Moleküle ist gegeben. Der seitliche Abstand flacher Bauelemente ist festgelegt, so daß es nur einer einfachen Verschiebung der Moleküle in ihrer Längsrichtung bedarf, um den smektischen Gelzustand hervorzubringen. Diese Verschiebung tritt bei der Ausbildung von Grenzflächen, also beispielsweise an der Oberfläche einer Lösung, ein.

Der nematische Zustand der Lösung kann zu nichts anderem führen als zu dem smektischen Zustand der Oberfläche, d. h. zu derjenigen strukturellen Anordnung, die aus den umfangreichen Arbeiten *Langmuirs* und seiner Schule und *Adams* bekannt ist.

Aber nicht nur eine Grenzfläche flüssig/gasförmig, sondern auch eine Grenzfläche flüssig/fest bewirkt die smektische Orientierung nematischer Zustände. Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß der nematische Zustand einer Seifenlösung für ihre Waschwirkung von integrierender Bedeutung ist. Die vom Verfasser angenommene Ausbildung eines Waschmittels innerhalb der primären Waschzone (12) kann jetzt nach Kenntnis der nematischen

Struktur von Seifen-Wasser-Systemen als gesichert betrachtet werden; denn der nematische Zustand führt unter dem Einfluß irgendwelcher Absorptionsvorgänge zwischen Waschmittellösung und Substrat ganz automatisch zu dem smektischen Zustand des Gels. Das erste Stadium des Waschvorganges ist also die Umbildung der längslaminaren Bauplatten, in denen die Moleküle in der Ebene des Strukturelementes liegen, zu den querlaminaren Platten des smektischen Zustandes, in dem die Moleküle senkrecht im Sinne der *Langmuirschen* Orientierungstheorie geordnet sind.

Strukturelle Fragen gehen jedenfalls bei der Beurteilung von Seifen und Waschmitteln bez. ihres technischen Effektes allen anderen Fragen voraus und scheinen daher eine brauchbare Arbeitshypothese zu sein. Daß diese Arbeitshypothese nicht abwegig ist, geht schon daraus hervor, daß verschiedenartig zusammengesetzte Substanzen, also beispielsweise die echten Seifen, die sulfonierten Fette, sulfonierten Fettalkohole oder auch in der Carboxylgruppe kondensierte Fettsäuren trotz ihrer verschiedenartigen chemischen Zusammensetzung übereinstimmend Waschwirkung ausüben. Die Behandlung struktureller Fragen aber wird es uns ermöglichen, diese chemisch verschiedenartigen Substanzen von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten.

Schrifttum.

- (1) *S. H. Piper* und *Grindley*, zitiert aus *Lederer*, Kolloidchemie der Seifen, Dresden, Leipzig C 1932, S. 9. — (2) *S. H. Piper*, J. chem. Soc. London **1929**, 234. — (3) *J. J. Trillat*, Ann. Physique **6**, 5; Thèses Paris [1926]. — (4) *A. Müller* und *Shearer*, J. chem. Soc. London **123**, 3156 [1923]. — (5) *R. Brill* und *K. H. Meyer*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **67**, 570 [1928]. — (6) *E. L. Lederer*, Fettchem. Umschau **1**, 2 [1923]. — (7) *Gerngroß-Goebel*, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabr. Dresden 1933, S. 53 und ff. — (8) *Rinne*, Kolloid-Z. **60**, 289 [1919]. — (9) *Alexander* und *K. Herrmann*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **69**, 285 [1929]. — (10) *G. und E. Friedel*, ebenda **79**, 1 [1931]; *G. Friedel*, Les états mésomorphes de la matière, Ann. Physique **18**, 273 [1932]. — (11) *De Broglie* und *E. Friedel*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **176**, 738 [1923]. — (12) *W. Seck*, Fettchem. Umschau **42**, 120 [1935].

[A. 16.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. I.

Von Dr. WALDEMAR OHLE.

(Eingeg. 2. Januar 1936.)

Hydrobiologische Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu Plön in Holstein.

Hiermit beginnt eine Folge von Abhandlungen über bewährte Modifikationen bekannter Methoden sowie über neuartige Verfahren der chemischen Analyse natürlicher oder kulturell veränderter Oberflächen- und Grundwässer. Die meisten hydrochemischen Methoden haben den großen Nachteil, daß sie, ausgearbeitet für Lösungen in Aqua dest., die Gesamteigenschaften der Wässer mehr oder weniger unberücksichtigt lassen.

Die folgenden Veröffentlichungen verfolgen außerdem das Ziel, präzise Analysen an Ort und Stelle, d. h. an Seen und Teichen usw., soweit wie möglich auszuschalten, sofern hierdurch allerdings die methodische Genauigkeit nicht leidet, sondern vielmehr vergrößert wird.

Für die **Schwefelwasserstoffbestimmung** wurde seit langer Zeit die Methode von *Dupasquier-Fresenius* angewandt. *Brunck* (1906) zeigte aber, daß die direkte Titration mit Jodlösung keine zufriedenstellenden Werte er-

gibt. Sie wurde einwandfrei, wenn man zur H_2S -Lösung zunächst einen Überschuß von Jodlösung gab und die Rücktitration mit Thiosulfat erfolgte. Auf diese Weise wird ein scharfer Endpunkt erhalten. *A. R. Jayson* und *R. E. Oesper* (1917) kamen, ohne die Arbeit von *Brunck* zu kennen, zu demselben Ergebnis. Ebenso empfahl *E. J. Ericson* (1917), den Jodverbrauch des Sulfids bzw. des Schwefelwasserstoffs durch Differenzbestimmung mittels Thiosulfat zu ermitteln. Dennoch ist damit die gewünschte Genauigkeit der Methode noch nicht erreicht. Besonders bei kleinen H_2S -Werten machen sich Fehler durch sofortige Oxydation des Schwefelwasserstoffs bemerkbar; denn es ist ja meistens unmöglich, die Bestimmungen unmittelbar an Ort und Stelle vorzunehmen.

Winkler (1901, 1913) suchte diese Mängel durch sein colorimetrisches Verfahren zu umgehen, wobei er den Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Arsen- oder einer

Bleiverbindung festlegt, die Ausfällung der Sulfide durch Zugabe von Glycerin verhindert und als Standardlösung eine Natriumsulfidlösung benutzt. Diese bei geringen H_2S -Konzentrationen ausgezeichnet arbeitende Methode hat den Nachteil, daß die Bestimmung tunlichst an Ort und Stelle zu erfolgen hat, da während des Transportes der Wässer, besonders bei hohen H_2S -Werten, allzu leicht Oxydation und Verflüchtigung eintreten können.

Eine vorläufige Fixierung ist natürlich durch Zugabe von Hydroxylionen möglich. Als wirksames Reagens könnte Natriumbicarbonat gewählt werden. Es drängt die Hydrolyse der Sulfide zurück und vermeidet somit einen Verlust an H_2S . Wird die Probe aber der Atmosphäre ausgesetzt, so entweicht das Gas trotzdem schnell, da das Kohlendioxyd der Luft in das Wasser eindringt und als gelöste Kohlensäure stärker als die Schwefelwasserstoffsäure dissoziiert ist.

Tillmans (1915) gibt an, in erforderlichen Fällen mit einer Cadmiumverbindung zu versetzen, das sich bildende Cadmiumsulfid im Laboratorium mit Salzsäure aufzulösen und mit Natriumthiosulfat zurückzutitrieren, oder aber, insbesondere bei Abwässern, das Sulfid abzufiltrieren, es sodann abzuklatschen und in gleicher Weise wie eben zu verfahren. Diese Methode wurde von mir folgendermaßen abgeändert:

1. Fixierung des Schwefelwasserstoffs an Ort und Stelle.

Eine volumengeeichte, etwa 110 cm³ fassende Glasflasche mit spitz geschliffenem Glasstöpsel wird unter Luftabschluß mit der aus dem Schöpfgerät fließenden Wasserprobe vollkommen gefüllt. Man versetzt sofort mit 1 cm³ Cadmiumreagens und schließt die Flasche luftblasenfrei, worauf einige Male umzuschütteln ist. Damit ist die Arbeit an Ort und Stelle beendet. Nach Rückkehr in das Laboratorium wartet man, bis sich das gesamte Cadmiumsulfid abgesetzt hat, was stets in zufriedenstellender Weise erfolgt, bei sehr kleinen H_2S -Konzentrationen aber meistens mehr als 24 h in Anspruch nimmt. Es ist zweckmäßig, in jedem Falle 48 h mit der weiteren Bearbeitung zu warten.

2. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Der gelbe Niederschlag von CdS, der locker auf dem Flaschenboden lagert, wird abfiltriert. Für gröbere Untersuchungen, z. B. für fischereiliche Belange, kann dafür ein weiches Cellulosefilter (Schleicher & Schüll, Nr. 589, weich) benutzt werden. Das Filtrat ist für die H_2S -Bestimmung wertlos. Bei Anwendung der jodometrischen Methode nach Brunck rufen die genannten Filterpapiere (9 cm) infolge ihrer Jodierung den durchschnittlichen Fehler von $-0,14$ mg/l H_2S hervor. Für genauere Untersuchungen kommen viel zweckmäßiger Cella-Filter von 4 cm Durchmesser in Anwendung. Die Filtration wird mit Hilfe des „Neuen Stefi“ (s. u.) durchgeführt. Die Cella-Filter haben gegenüber den Cellulosepapieren den großen Vorteil, daß sie keine Analysenfehler bedingen, wie sich in Kontrollbestimmungen erwiesen hat.

Nachdem der Niederschlag auf dem Filter mehrfach mit Aqua dest. nachgewaschen worden ist, wird das Filter samt Niederschlag in einen 200 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben gebracht und Aqua dest. (ungefähr 50 cm³) hinzugegeben, worauf mehrmals kräftig umzuschütteln ist. Bei der jodometrischen Bestimmung nach Brunck wird erst Jodlösung (10 cm³), dann Salzsäure (5 cm³) zugegeben, dann wird mit $Na_2S_2O_3$ (Stärke) titriert. Die Titerstellung der Jodlösung erfolgt zweckmäßig bei jeder neuen Versuchsreihe zweimal in gleicher Weise wie bei den eigentlichen Bestimmungen. Bei Verwendung von Cellulosefiltern muß

bei der Titerstellung ein solches, das vorher mit Aqua dest. gewaschen wurde, neu hinzugegeben werden.

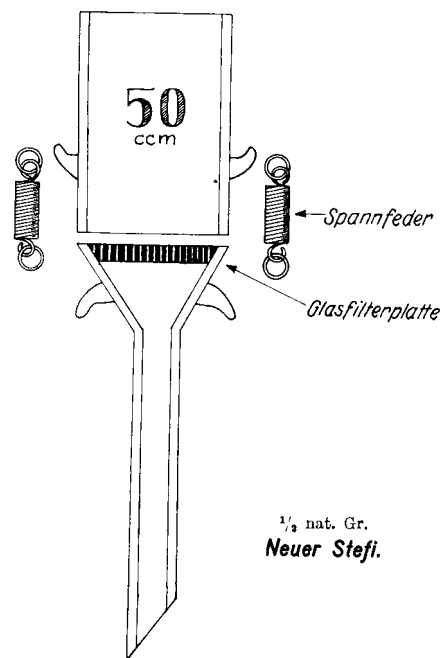
Durch Kontrollbestimmungen wurde ermittelt, daß in der Cadmiumsulfatlösung nur Spuren von Sauerstoff gelöst sind, so daß durch Zugabe von 1 cm³ Reagens pro 100 cm³ Probe kein Fehler entsteht.

Reagenzien:

1. Cadmiumsulfatlösung: 100 g $CdSO_4$ gelöst in 100 cm³ H_2O + 2 cm³ konz. HCl.
2. Jodlösung: n_{100} , wässrig.
3. Salzsäure: konz., 25%ig, pro analysi.
4. Thiosulfatlösung: n_{50} , wässrig.
5. Cella-Filter: grob, 0,5 bis 3 μ Porenweite.

Ebenso wie die jodometrische kann selbstverständlich die colorimetrische H_2S -Bestimmung erfolgen. Im allgemeinen aber wird das titrimetrische Verfahren im Laboratorium den Vorzug genießen.

Wesentlich ist bei der beschriebenen Methode die Fixierung des Schwefelwasserstoffs als Cadmiumsulfid am Ort der Probeentnahme und die im Laboratorium durch Cella-Filtration erreichte Trennung des CdS von der Probe. Erstens



wird dadurch bei Beachtung der richtigen Arbeitsweise das Entweichen des Gases vermieden, und zweitens wird der größte Teil der jodbindenden Substanzen entfernt, sofern sie nicht grobdispers sind.

Als **Filtrationsgerät** ist der „Neue Stefi“-Apparat zu empfehlen, den ich in Zusammenarbeit mit der Membranfilter G. m. b. H. (Göttingen) aus Jenaer Geräteglas bauen ließ (Schott & Genossen, Jena).

Der „Stefi“ der Membranfilter G. m. b. H.¹⁾ hat den Nachteil, daß die poröse Glasfilterplatte einen kleineren Durchmesser besitzt als der untere Teil des Apparates, so daß sich in diesem ein „toter“ Raum befindet. Darin kann sehr leicht etwas zurückbleiben und somit eine quantitative Untersuchung des Filtrates, ebenso eine quantitative Säuberung des Apparates unmöglich gemacht werden. Es wäre naheliegend gewesen, die Glasfilterplatte vom Unterteil trennen zu lassen. Dann aber hätte der Glasschliff mit Paraffinsalbe abgedichtet werden müssen. Sterile Arbeiten, für die der Apparat, wie der Name („Sterile Filtration“) sagt, anfangs im wesentlichen gedacht war und auch jetzt

¹⁾ Vgl. Chem. Fabrik 8, 55 [1935].

brauchbar sein soll, erfordern ein Erhitzen weit über den Schmelzpunkt des Paraffins hinaus. Die Salbe würde über die Glasfilterplatte fließen und ihre Poren verstopfen. Infolgedessen blieb die Platte mit dem Unterteil des Apparates verschmolzen, aber sie füllt seine obere Öffnung zur Vermeidung des „toten“ Raumes nunmehr vollkommen aus. (Vgl. unstehende Abbildung.) Der „Neue Stefi“ (Lieferfirma: Membranfilter G. m. b. H., Göttingen) ist für quantitative Untersuchungen der Filtrationsrückstände wie der Filtrate ausgezeichnet geeignet und wird den Bakteriologen ebenfalls sehr gute Dienste leisten. Die Oberteile zum Apparat können verschieden groß sein (25, 50 und 100 cm³ Fassungsvermögen). [A. 11.]

Schrifttum.

Brunck, Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. Z. analyt. Chem. **45**, 541 [1906]. — E. J. Ericson, A new method of separating zinc from cadmium and the latter's determination iodometrically. Ind. Engng. Chem. **9**, 671 [1917]. — A. R. Jayson und R. E. Oesper, The influence of added substances on the endpoint in the iodometric titration of H₂S. Ebenda **9**, 975 [1917]. — W. Ohle, Organische Kolloide in ihrer Wirkung auf den Stoffhaushalt der Gewässer. Naturwiss. **23**, 480 [1935]. — J. Tillmans, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. d. S. Verlag W. Knapp, 1915. — L. W. Winkler, Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in natürlichen Wässern. Z. analyt. Chem. **40**, 772 [1901]; **52**, 641 [1913].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 3. Februar 1936.

Vorsitz: R. Kuhn.

F. Eichholtz, Heidelberg: „Über katalytische Metallwirkungen im Organismus.“

Katalytisch wirkende Kupferionen werden durch Zufügung von Komplexbildnern in unwirksame Komplexe übergeführt. Als Komplexbildner eignen sich z. B. Aminosäuren, Brenzcatechindisulfosäure und 8-Oxychinolinsulfosäure. Da diese und andere Komplexbildner die Glykolyse von Carcinomgewebe in Konzentrationen, in denen die Atmung noch nicht beeinflusst wird, hemmen, wird die Mitwirkung von Kupfer bei der Glykolyse als wahrscheinlich angesehen. — Kupferionen wirken bei intravenöser Injektion giftig. Durch gleichzeitige Injektion von Komplexbildnern kann eine entgiftende Wirkung erzielt werden.

Eisenionen bewirken bei der intravenösen Verabreichung zusammen mit der an sich gut verträglichen Pyrogalloldisulfosäure die Bildung giftiger Substanzen, vermutlich durch Oxydation gebildete Chinone. Diese Reaktion läßt sich zur Bestimmung der Resorption des Eisens aus dem Verdauungskanal verwenden. Es wurde in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen gefunden, daß Ferro-Ionen, wie sie auch aus metallischem Eisen in der sauren Magenflüssigkeit entstehen, besonders gut resorbiert werden. Die scheinbar überraschend gute Resorption von Ferri-Eisen in Form des citronensauren Salzes wird durch die aktivierende Wirkung der Citronensäure auf die katalytische Oxydation der Pyrogalloldisulfosäure erklärt.

Antimonverbindungen wie Fuadin wirken am Tier auf Lebergel tödlich. Da in vitro kaum eine giftige Wirkung zu sehen ist, hingegen in vivo unwirksame Metalle wie Arsen, Kupfer, Mangan u. a. in vitro Lebergel schon in kleinen Konzentrationen abtöten, nimmt Votr. an, daß Fuadin den eigentlichen Wirkstoff im Organismus auf katalytischem Wege bilde.

Aussprache: Kuhn hob hervor, wie wichtig die Klärung der Frage ist, ob die Metalle selbst im Wirkstoff enthalten sind oder nicht. Bei der vom Votr. angeführten Eisenkatalyse scheint die Giftwirkung dem metallfreien Chinon (vielleicht ein o-Chinon, wie es bei der Purpurogallinbildung aus Pyrogallol zunächst entsteht) zuzukommen. — Meyerhof vertrat die Ansicht, daß die mitgeteilten Versuche nicht zur Annahme einer Kupferkatalyse bei der Glykolyse des Carcinomgewebes berechtigen. Daß Hexosediphosphorsäure und Glycerinaldehyd — 2 vom Votr. als wirksam bezeichnete Komplexbildner — die Milchsäurebildung des Carcinomgewebes hemmen, wird bezweifelt, da diese Stoffe die Glykolyse anderer Zellen und Zellextrakte nicht hemmen. Zudem dringt Hexosediphosphorsäure nicht in die Zellen ein, so daß es sich nicht um eine Wirkung auf ein intrazelluläres Ferment handeln kann. — Lohmann wies darauf hin, daß Adenylpyrophosphorsäure einen beständigen Kupferkomplex bildet und trotzdem die Milchsäurebildung, auch beim Carcinom, steigert, aber nicht hemmt. — Votr. betonte zum Schluß den hypothetischen Charakter seiner Ausführungen zu dieser Frage.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

212. Sitzung am 18. Januar 1936.

W. Noll, Hannover: „Synthetische Untersuchungen über die Bildung der Tonminerale“¹⁾.

Auf dem Wege über die Synthese sollten Anhaltspunkte für die natürlichen Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit („Tonminerale“) sowie Pyrophyllit und Zeolithen gewonnen werden. Die Synthese der Minerale läßt sich durch Erhitzen von Tonerde- und Kieselsäurehydraten mit Wasser oder Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxyden im Bereich von 200–500° und 15–500 at durchführen. Die fast ausschließlich kryptokristallinen Reaktionsprodukte werden röntgenographisch identifiziert.

Kaolin entsteht bis 400° in neutralen alkalifreien oder sauren, alkalihaltigen Lösungen, unabhängig vom Tonerde-Kieselsäure-Verhältnis. Pyrophyllit entsteht in gleichen Lösungen in kieselsäurereichen Systemen von 400° aufwärts. Montmorillonit erscheint vorwiegend in alkali- (erdalkali-) haltigen alkalischen Lösungen. Vollständiger Umsatz zu Montmorillonit ist an gewisse optimale Hydroxydkonzentrationen gebunden. Sericit schließt sich in kalihaltigen alkalischen Systemen mit steigender Kalikonkonzentration an Montmorillonit an. Analcim wird bei hoher Na-Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen wie Montmorillonit erhalten.

Reaktionen analog den untersuchten spielen sich in der Natur bei der hydrolytischen Umwandlung primärer Silicate ab. Ob dabei das eine oder das andere der untersuchten Minerale entsteht, hängt nach den Ergebnissen der Synthese wesentlich von dem Alkali- (Erdalkali-) Entzug bei der Hydrolyse sowie der pH-Stufe der einwirkenden Lösungen (bei Pyrophyllit auch von der Temperatur) ab. In den natürlichen Vorkommen erscheinen die Voraussetzungen für die experimentell festgestellten Bildungsbedingungen bestens erfüllt.

H. Albers, Hannover: „Die Chemie der Cozymase.“

Votr. gibt zunächst eine kurze Begriffsbestimmung der für die Enzymchemie wichtigen Bezeichnungen. Zur Vereinheitlichung wird in Übereinstimmung mit von Euler, Stockholm, vorgeschlagen, die bekannten und eingeführten Begriffe Cozymase, Apozymase und Holozymase sinngemäß auf die allgemeine Enzymchemie zu übertragen: das vollständige Molekül eines Enzyms, das Holoenzym, ist in einer offenbar stöchiometrischen Gleichgewichtsreaktion durch Vereinigung einer niedermolekularen Komponente, des die Wirkungsgruppe enthaltenden Coenzym, mit einer spezifischen hochmolekularen Trägerkomponente, dem Apoenzym, entstanden^{1a)}.

Die Cozymase, das Coenzym der alkoholischen Gärung, greift in zwei Gruppen von Vorgängen ein: in die Dehydrierungen und in die Phosphorylierung. In jüngster Zeit ist es von Euler, Albers und Schlenk²⁾ gelungen, weitgehende Einblicke in das Cozymasemolekül zu erhalten. Durch syste-

¹⁾ Vgl. auch Hofmann Endell u. Wilm, Röntgenograph. u. kolloidchem. Untersuchungen über Ton, diese Ztschr. **47**, 539 [1934].

^{1a)} Über Wesen und Wirkung der Cofermente, der Aktivatoren und der Komplementstoffe, vgl. Albers, diese Ztschr. **49**, 194 [1936].

²⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **234**, 1; **237**, 1 [1935].