

(10 bis 200 mg  $P_2O_5$ , Fremdstoffe bis zur 5fach äquivalenten Menge). Für abweichende Mengen müssen die oben angegebenen Richtlinien befolgt werden.

a) Herstellung der Wismutylperchloratlösung.

Durch Abwiegen von Wismutylperchlorat<sup>10)</sup> und Lösen in Wasser wird eine Lösung hergestellt, die eine für die zu untersuchenden Phosphatlösungen passende Konzentration hat. Die genaue Einstellung des Titors erfolgt mit Hilfe einer Phosphorsäurelösung bekannten Gehaltes. Eine Urtiterlösung kann dadurch hergestellt werden, daß eine genau abgewogene Menge reinstes Wismut in konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Überchlorsäure abgeraucht und entsprechend verdünnt wird. Die Wismutylperchloratlösungen hielten ihren Titer während eines halben Jahres völlig konstant.

b) Anwendungsvorschrift.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz, die etwa 10 bis 100 mg  $P_2O_5$  enthält, wird in Überchlorsäure gelöst und gegebenenfalls zur Entfernung von  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $F^-$  abgeraucht. Nach Verdünnen auf etwa 30 cm<sup>3</sup> wird, falls  $SO_4^{2-}$  vorhanden ist, die Lösung mit Bariumnitrat (besser: Bariumperchlorat) in ausreichender Menge versetzt, mit Natronlauge bis zum Auftreten einer Trübung neutralisiert und mit 0,5 cm<sup>3</sup> 20%iger Überchlorsäure (Kahlbaum, zur Analyse) angesäuert. Nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 1%iger Kaliumjodidlösung wird zum Sieden erhitzt und unter starkem Umschwenken heiß durch tropfenweise Zugabe von Wismutylperchloratlösung titriert. Während der Titration muß die Lösung entweder von Zeit zu Zeit zum Aufsieden erhitzt oder dauernd im Sieden erhalten werden. Zweckmäßig befindet sich die Lösung hierbei in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit Hilfe eines Reagensglashalters gehalten und umgeschwenkt werden kann. Die Nähe des Umschlagpunktes macht sich vorher dadurch bemerkbar, daß an der Eintropfstelle eine gelbe Färbung auftritt, die bei weiterer Zugabe von Wismutlösung intensiver wird. Besonders jetzt darf nur unter starkem Umschwenken titriert werden, und das Aufsiedenlassen muß öfter wiederholt werden. Eine Entscheidung, ob der Umschlagpunkt schon oder noch nicht erreicht ist, kann getroffen werden, wenn zum Sieden erhitzt wird: Im ersten Fall verschwindet eine Rottfärbung, die bei nicht genügendem Umschwenken der Lösung während der Titration durch die örtlich hohe Wismutkonzentration an der Eintropfstelle entstanden ist, im zweiten Fall verstärkt sie sich durch Hydrolyse zu rotem Wismutoxyjodid. Ist übertitriert, so kann durch Zugabe eines Überschusses weiterer phosphorsäurehaltiger Lösung und durch Erhitzen zum Sieden das rote Wismutoxyjodid aufgelöst und in

<sup>10)</sup> Wismutylperchlorat der ungefähren Zusammensetzung  $BiOClO_4 \cdot H_2O$  ist von der Firma Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, zu beziehen. Es kann durch Eintragen von Wismutoxyd in Überchlorsäure dargestellt werden nach F. Fichter u. L. Jenny, Helv. chim. Acta 6, 229 [1923].

Wismutphosphat umgewandelt werden. Voraussetzung für diese reversible Umwandlung ist, daß die Säurekonzentration nicht zu hoch (unter 0,4 cm<sup>3</sup> 20%ige Überchlorsäure / 10 cm<sup>3</sup>) ist. Ist zu stark übertitriert, so löst sich das gebildete Wismutoxyjodid nur langsam auf.

### Schlußbemerkungen.

Die neue Bestimmungsmethode wurde im Institut für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin bei den laufend anfallenden Phosphorsäurebestimmungen angewendet. Die bei der Untersuchung von Pflanzenaschen, Rohphosphaten, Rhenaniaphosphaten, Superphosphaten, Thomasmehlen, citronensäure- und citrat-haltigen Lösungen, Bodenaufschlüssen erhaltenen Ergebnisse stimmten mit den nach anderen analytischen Methoden (Fällung mit Ammoniummolybdat, colorimetrische Bestimmung nach Zinzadze) erhaltenen Ergebnissen überein<sup>11)</sup>. Wie mit Hilfe von Lösungen mit genau bekanntem  $P_2O_5$ -Gehalt und Zusatz von Fremdstoffmengen, wie sie in Rohphosphaten und aufgeschlossenen Phosphaten vorliegen, gefunden wurde, konnten bei richtiger Wahl der anzuwendenden Bedingungen (Säure- und Jodidkonzentration, Flüssigkeitsvolumen) mit der neuen Methode oft genauere Ergebnisse erhalten werden als mit gravimetrischen oder colorimetrischen Methoden. Voraussetzung hierbei ist, daß das Hinzutropfen der Wismutlösung genügend langsam erfolgt, um die Absorption von Fremdstoffen zu vermeiden.

Eine gewichtsanalytische Kontrolle ist dadurch leicht möglich, daß der aus der austitrierten Lösung ausgefallene Niederschlag bei Siedetemperatur in einem Filtertiegel gesammelt, gegläht und gewogen wird. Für die Weiterverarbeitung (Bestimmung von Kationen) der Analysenlösungen ist es wichtig, daß die vom Niederschlag durch heißes Abfiltrieren befreite Lösung weder Phosphorsäure noch Wismut enthält. Die vorliegende Methode kann dazu ausgearbeitet werden, titrimetrische Arsensäure- und Wismutbestimmungen durchzuführen. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange. [A. 24.]

<sup>11)</sup> Spezielle Erfahrungen sowie Beleganalysen sollen in der Zeitschrift für Bodenkunde und Pflanzenernährung mitgeteilt werden.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 15. Februar 1938.

O. Erbacher, K.W.I. für Chemie, Berlin: „Absolutbestimmung von Metalloberflächen mittels elektrochemischer Vorgänge.“

Beim elektrochemischen Austausch zwischen einem Metall und edleren Ionen findet bekanntlich folgender Vorgang statt: Zuerst scheiden sich durch Austausch Spuren von edlerem Metall ab. Dadurch werden Lokalelemente gebildet. Die durch Auflösen unedlerer Metallatome frei werdenden Ladungen fließen nämlich an die Stellen geringerer Ladung, also zu den bereits abgeschiedenen edleren Atomen, und führen dort zur Entladung weiterer edlerer Ionen. Da weiterhin beim Eintauchen von Blei in eine Lösung von Bleionen ein Austausch entsprechend vielen Atomschichten gefunden wurde, muß auch beim Vorliegen von Metall und seinen Ionen eine Lokalelementwirkung angenommen werden, die sich durch das Vorliegen verschieden reaktionsfähiger Stellen an der Metalloberfläche erklären läßt.

Untersuchungen der letzten Jahre<sup>1)</sup> haben die Möglichkeit eines weiteren Vorganges beim elektrochemischen Austausch

<sup>1)</sup> Vgl. dazu u. a. O. Erbacher, Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome, Z. physik. Chem. Abt. A 178, 15 [1936], u. Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung, ebenda 178, 43 [1936].

ergeben, nämlich den Austausch an Ort und Stelle (ohne Lokalelementwirkung), der zu einer einatomaren Bedeckung der Metalloberfläche mit edleren bzw. gleichen Atomen führt.

Dabei wird eine dem Austausch an Ort und Stelle entsprechende Abscheidungs-gleichung durch das Experiment bestätigt.

Weitere Versuchsergebnisse zeigen, daß die abgeschiedenen edleren Metallatome auf der gesamten Metalloberfläche gleichmäßig verteilt sind. So z. B. ergab das Abdecken der besonders reaktionsfähigen Stellen wie Ecken und Kanten, die etwa 1% der Gesamtfläche betrug, praktisch keine Verminderung der abgeschiedenen Metallmengen. Weiterhin zeigte die photographische Platte nach Auflegen der Metallflächen, auf denen die edleren mit einem radioaktiven Isotop vermischten Atome niedergeschlagen waren, eine homogene durch die Strahlung hervorgerufene Schwärzung.

Daß der Austausch an Ort und Stelle erfolgt, konnte dadurch gezeigt werden, daß sowohl durch Bestimmung der maximal abscheidbaren edleren Ionenmenge an wasserstoffbeladenem Platin, als auch der katalytischen Wirksamkeit das gleiche Verhältnis der aktiven Flächen vom polierten bzw. geschmirgelten Platin gefunden wurde<sup>2)</sup>. Denn wenn sich bei der Bildung von H-Ionen aus H-Atomen die zurückbleibenden Elektronen vor ihrer Vereinigung mit edleren Kationen von ihrer Ursprungsstelle entfernen würden, müßte man um die aktiven Stellen Belegungsscheiben annehmen, die beim geschmirgelten Platin mehr ineinander übergreifen als beim

<sup>2)</sup> O. Erbacher, ebenda 180, 141 [1937].

polierten. Dies hätte zur Folge, daß man bei der elektrochemischen Abscheidung ein um mindestens 20% kleineres Verhältnis finden müßte.

Der Austausch an Ort und Stelle erfolgt immer dann, wenn die Lösungsgeschwindigkeit der edleren Atome in dem Lösungsmittel größer ist als die Abscheidungsgeschwindigkeit durch die Lokalelemente. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn von dem abscheidenden Metall in der Zeiteinheit wenig Atome als Ionen in Lösung gehen oder wenn die Konzentration der edleren Kationen sehr gering ist und ihre Nachlieferung unter Verzögerung aus einem Komplex erfolgt.

Durch den elektrochemischen Austausch an Ort und Stelle wird also eine einatomare Bedeckung bewirkt. Dadurch war es in einwandfreier Weise möglich, die Absolutgröße von Metalloberflächen und der aktiven Flächen von Edelmetallen zu bestimmen.

## Deutsche Gesellschaft für Bäder- und Klimaheilkunde.

53. Tagung in Kiel, 25.—27. Februar 1938.

### Hauptverhandlungsthema: Meeresheilkunde.

Dozent Dr. R. Schulze, Berlin, Inst. f. Strahlenforschung: „*Untersuchungen über Gradation des Erythems und Pigmentierung und Fragen der Ultraviolett-Dosimetrie*“<sup>3)</sup>.

Es wird über eine Untersuchung der Beziehungen zwischen Ultraviolettintensität und Erythemgrad sowie Pigmentierungsgrad bei den verschiedenen Ultraviolettstrahlern berichtet. In biologischen Untersuchungen wurden für die einzelnen Strahler Erythemschwelle, Gradation des Erythems und Pigments festgestellt und in physikalischen Versuchen die spektrale Verteilung der Strahler zu erfassen versucht. Das Ergebnis der Untersuchung war, daß das Verhältnis zwischen kurzwelligem und langwelligem Ultraviolett den biologischen Erscheinungen parallel geht. Bei Strahlern, bei denen die kurzwellige Strahlung unter 280 m $\mu$  überwiegt, ist die Gradation des Erythems sehr flach und der Pigmentierungsgrad sehr schlecht. Bei Strahlern mit überwiegend langwelligem Ultraviolettanteil ist die Gradation sehr steil und die Pigmentierung erheblich stärker. Strahler mit vorwiegend kurzwelligem Ultraviolettanteil haben weiter den Nachteil, sehr schnell eine starke Bindehautentzündung zu erzeugen. Bezüglich der Gradation des Erythems und der Pigmentierung ist die Sonne allen künstlichen Ultraviolettstrahlenquellen bisher überlegen.

Für die Ultraviolett-Dosimetrie ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Messung der Ultraviolettstrahlung mit einem Gerät nicht genügt, sondern daß auch die spektrale Verteilung erfaßt werden muß. Hierfür geeignete Verfahren und Instrumente, auch zu fortlaufenden Registrierungen, sind entwickelt worden.

Dr. U. Henschke, Berlin, Inst. f. Strahlenforschung: „*Pigmentbildung durch langwelliges Ultraviolett und Prüfung von Lichtschutzmitteln*“<sup>3)</sup>.

Durch Versuche mit sonnenähnlichen Strahlern (Überhochdrucklampe) und schrittweise Abfilterung des kurzwelligen Ultravioletts wurde gefunden, daß bei hohen Dosen bei Abfilterung des Ultravioletts unter 315 m $\mu$  keine Rötung, aber eine starke Bräunung unmittelbar nach der Bestrahlung auftritt und sehr lange bestehen bleibt. Neben der kosmetischen Bedeutung ist eine solche Abfilterung unter Umständen auch therapeutisch wichtig. Sie läßt sich bei Sonnenbestrahlung mit geeigneten Lichtschutzmitteln erreichen, die das kurzwellige Ultraviolett absorbieren, das langwellige dagegen möglichst unbehindert hindurchlassen. Die Untersuchung aller im Handel befindlichen Lichtschutzmittel ergab, daß neben sehr vielen unbrauchbaren Präparaten einige sehr gute Mittel mit geeigneter Absorption vorhanden sind, die daher eine Bräunung ohne Gefahr eines Sonnenbrandes zulassen (z. B. „Delial“). Vortr. glaubt, daß die therapeutische Wirkung dadurch nicht wesentlich geschwächt wird.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu *Haußer*, Lichtreaktionen der menschlichen Haut und der Bananenschale in langwelligem Ultraviolett und im sichtbaren Spektrum, diese Ztschr. 51, 204 [1938].

Dr. D. Langen, Kiel, Bioklimat. Forschungsstelle: „*Untersuchungen über das Ultraviolett-Erythem an der Nordsee*“.

Die Latenzzeit des Sonnenerythems ist viel kürzer, als nach den Beobachtungen des Quarzlampe erythems zu erwarten war. Sie beträgt ungefähr 15 min. Beobachtungen bei niedrigem Sonnenstand weisen darauf hin, daß das Schnellerythem durch den langwelligeren Teil des erythemerzeugenden Ultravioletts bedingt ist. Die mittlere Erythemschwelle liegt bei 400 Einheiten des I.G.-Farben-Dosimeters, zeigt aber große individuelle Unterschiede. Die Empfindlichkeit vorher unbestrahlter Hautstellen ist vom Pigmentgrad der übrigen Haut unabhängig. Die Strahleneinfallrichtung hat einen größeren Einfluß, als nach dem Cosinusetz zu erwarten ist, was auf die zu durchstrahlende Hornschichtdicke zurückgeführt wird. Niedrige Außentemperatur vermindert die Erythembereitschaft. Bei tiefstehender Sonne scheint die Haut empfindlicher zu sein als das Dosimeter. Auch der Erythemverlauf zeigt Unterschiede zwischen Sonne und Quarzlampe, ebenso die Erythemcharakteristik (Verhältnis von Intensitätssteigerung zu Erythemsteigerung). Bei Bestrahlungsintermissionen von 2 bis 48 h gilt das Additionssetz, jedoch nur für überschwellige Intensitäten. Unterschwellig gebildete histaminähnliche Stoffe scheinen schon nach 2 h unwirksam geworden zu sein.

Prof. Dr. H. Brüning, Rostock, Universitäts-Kinderklinik: „*Allgemeines über Meerwassertrinkkuren*“.

Der interne Gebrauch von Meerwasser ist nicht nur eine bis ins graue Altertum zurückreichende Sitte bei der Bevölkerung der Seeküsten, sondern auch eine ebenso alte ärztlich-therapeutische Maßnahme. Namentlich der französische Arzt *Quinton* hat durch das im Jahre 1904 herausgegebene Buch „*L'eau de mer, milieu organique*“ den Anlaß zu zahlreichen Veröffentlichungen gegeben. In neuerer Zeit wird das Meerwasser wieder sehr empfohlen, vornehmlich von Vertretern der Naturheilkunde. 1932 wurde in der Kieler Medizinischen Klinik die klinische Wirkung des mit Kohlensäure versetzten und verdünnten Westerländer Kurwassers geprüft und eine deutliche Normalisierung pathologischer Magensäurewerte gefunden. Ferner waren Bilirubin-, Trypsin- und Diastasegehalt im Duodenalsekret vermehrt. Weitere exakte pharmakologische, physiologische und klinische Untersuchungen sind notwendig, bevor ein klares Bild über den Wert der Meerwassertrinkkur möglich ist.

Prof. Dr. E. Grafe, Würzburg, Medizin. Klinik: „*Meerwasser und Stoffwechsel*“.

Bericht über klinische Untersuchungen über den Einfluß der Meerwassertrinkkur auf den Verdauungskanal und Stoffwechsel. Es konnte eine anregende Wirkung auf die Verdauung festgestellt werden. In einzelnen Fällen pathologischer Magensaftsekretion (sowohl im Sinne der Übersäuerung als auch des Säuremangels) konnte eine Normalisierung durch Trinken und Magenspülung mit Meerwasser herbeigeführt werden. In der Hälfte der Fälle bewirkte das Trinken von Meerwasser eine geringe, aber deutliche Senkung der Oxydationen (Grundumsatz), die sich meist gegen Ende der Untersuchungsperiode wieder ausglich. Einflüsse auf den Blutzucker waren weder bei Gesunden noch bei Kranken zu beobachten.

Dozent Dr. J. Kühnau, Wiesbaden, Städt. Forschungsanstalt f. Stoffwechsel: „*Meerwassertrinkkuren und Mineralhaushalt*“.

Da alles organische Leben letzten Endes dem Meerwasser entstammt, ist die Frage der Beeinflussbarkeit des Mineralstoffwechsels durch Meerwassertrinkkuren nicht nur vom therapeutischen, sondern auch vom entwicklungsgeschichtlichen Standpunkt aus von Interesse. Verdünntes Meerwasser ist ein gutes Nährmedium für Organe und Zellen und ein vollwertiger Ersatz für Ringerlösung, einmal weil es alle lebenswichtigen Elemente enthält, dann aber auch weil das Mengenverhältnis der Ionen im Meerwasser i. allg. das gleiche ist wie im Blutserum. Die einzige Ausnahme macht das Magnesium, welches im Meerwasser viel reichlicher vertreten ist als in biologischen Medien (es ist das zweithäufigste Kation des Meerwassers). Die bei Meerwassertrinkkuren zu erwartenden Stoffwechselumstellungen wären also in erster Linie in einer Magnesiumanreicherung des Organismus zu suchen. Eine solche