

- u. G. Nelson, Trans. Amer. electrochem. Soc. **37**, 37 [1927]. — (30) V. Kohlschütter u. P. Haenni, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 121 [1919]. — (31) H. H. Lowry u. G. A. Hulett, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1408 [1920]. — (32) D. McKie, J. chem. Soc. London **1928**, 2870. — (33) R. Juza u. R. Langheim, Naturwiss. **25**, 522 [1937]. — (33a) A. H. Carter, L. de V. Moulds u. H. A. Riley, J. chem. Soc. London **1937**, 1305. — (34) W. E. S. Broom u. H. W. Travers, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **135**, 512 [1932]. — (35) A. M. Mayers, J. Amer. chem. Soc. **56**, 70 [1934]. — (36) R. E. Brewer u. L. H. Ryerson, Ind. Engng. Chem. **26**, 70 [1934]. — (37) V. Sihvonen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 456 [1934]. — (38) H. Martin u. L. Meyer, ebenda **41**, 136 [1935]. — (39) V. Sihvonen, Suomalaisen Tiedekatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] A **36**, Nr. 9 [1932]; Chem. Ztrbl. **1932**, 3356. — (40) H. S. Taylor u. Neville, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2055 [1921]. — (41) E. W. Thiele u. R. T. Haslam, Ind. Engng. Chem. **19**, 882 [1927]. — (42) C. Kröger u. G. Melhorn, Brennstoff-Chem. **19**, 157 [1938]. — (43) K. Bunte u. Ratzel, Gas- u. Wasserfach **69**, 217 [1926]. — (44) H. Bähr u. Fr. Fallböhmer, ebenda **69**, 931, 945 [1926]. — (45) L. Nettenbusch, Brennstoff-Chem. **8**, 37 [1927]. — (46) W. F. Dent u. J. W. Cobb, Gas J. **178**, 848 [1927]. — (47) J. Oshina u. Y. Fukuda, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **34**, 238 [1931]; s. a. (69); Fuel **6**, 463 [1927], **11**, 135 [1932], **35**, 197 B [1932]. — (48) L. Ja. Markowski, Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliva] **7**, 574 [1936]; Chem. Ztrbl. **1937**, I, 3433. — (48a) K. Bunte, K. Windorfer, Gas- und Wasserfach **78**, 697, 720, 737 [1935]. — (49) G. A. Brender à Brandis u. J. W. Le Nobel, Het Gas **47**, 37, 151 [1927]. — (50) C. B. Marson u. J. W. Cobb, Gas J. **171**, 39 [1925], **175**, 882 [1927]. — (51) J. A. Sutcliffe, W. J. Cobb, W. R. Branson u. F. I. Dent, ebenda **178**, 895 [1927], **179**, 548 [1928], **182**, 946 [1928]; Fuel **6**, 450, 512 [1927]. — (52) K. Bunte u. A. Gießen, Gas- u. Wasserfach **73**, 241 [1930]. — (53) R. Heinze u. H. Farnow, Braunkohle **36**, 277, 300 [1937]. — (53a) K. Bunte u. A. Kolmel, Gas- u. Wasserfach **65**, 592 [1922]. — (54) K. Bunte, H. Brückner u. W. Bender, Gas- u. Wasserfach **81**, 178 [1938]. — (55) B. Neumann u. A. van Ahlen, Brennstoff-Chem. **15**, 5 [1934]. — (56) P. J. Askey u. T. A. Doble, Fuel Sci. Pract. **16**, 359 [1937]; W. Brewin u. J. K. Tompson, ebenda **16**, 361 [1937]. — (57) B. Neumann u. A. van Ahlen, Brennstoff-Chem. **15**, 61 [1934]. — (58) W. Luyken u. E. Bierbrauer, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 1932; Arch. Eisenhüttenwes. **4**, 565 [1931]. — (59) L. H. Sensicle, Gas Wld. **92**, 13 [1931]. — (60) B. Moore u. G. Wevel, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **50**, T. 299 [1931]. — (61) J. Oshina u. Y. Fukuda, Ind. Engng. Chem. **27**, 212 [1935]. — (62) J. E. Day, R. F. Robey u. H. J. Dauben, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2725 [1935]; J. E. Day, Ind. Engng. Chem. **28**, 234 [1936]. — (63) Vgl. z. B. Franz. Pat. 801299, Franz. Pat. 803922, Chem. Ztrbl. **1937**, I, 3254; Franz. Pat. 810274, ebenda **1937**, I, 169; Holl. Pat. 312300, ebenda **1937**, II, 3116; Holl. Pat. 348734, ebenda **1938**, I, 1051; Belg. Pat. 413722, ebenda **1937**, I, 4318; Franz. Pat. 465099, ebenda **1937**, II, 2778; Franz. Pat. 814008, ebenda **1937**, II, 4414. — (64) R. A. Mott, Inst. Fuel. **10**, 133 [1937]; Gas Wld. **106**, Nr. 2748; Chem. Ztrbl. **1937**, I, 4313. — (65) J. Roberts, Coal Carbonisat. **3**, 70 [1937]; Chem. Ztrbl. **1937**, II, 166. — (66) P. Nicholls, Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Nr. 848 [1937]. — (67) J. K. Clement, L. H. Adams u. C. N. Haskins, Bull. Bur. Min. Nr. 7 [1911]. — (68) H. Cassan, Chaleur et Ind. **18**, 355, 406 [1937]. — (69) W. F. Dent u. J. W. Cobb, Gas J. **186**, 776 [1929]; W. R. Branson u. J. W. Cobb, Fuel **6**, 457 [1927]; s. a. (46). — (70) B. Simek u. F. Coufalik, Brennstoff-Chem. **18**, 213 [1937]. — (71) H. Edenholm u. J. Widell, Ing. Vet. Akad. Handl. **1934**, 26; Chem. Ztrbl. **1934**, II, 1257. — (72) D. Fox u. A. White, Ind. Engng. Chem. **23**, 259 [1931]. — (73) I. J. Adadurou u. B. A. Grigorjew, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**, 1751 [1936]; Chem. Ztrbl. **1938**, I, 253. — (74) A. Askey u. U. H. Doble, Fuel Sci. Pract. **14**, 197 [1935]. — (75) J. Gwosdz, Glückauf **52**, II, 1002 [1916], **54**, I, 957 [1918]. — (76) J. Gwosdz, Z. angew. Chem. **31**, 137 [1918]. — (77) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Gas- u. Wasserfach **74**, 565 [1931]. — (78) M. Dolch u. E. Dietzel, Braunkohle **30**, 445, 467 [1931]. — (79) E. Terres, G. Patschke, H. Hofmann, St. Kovacs u. O. Löhr, Gas- u. Wasserfach **77**, 585 [1934]. — (80) C. Kröger u. W. Willenberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 524 [1938]. — (81) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 321 [1931]. — (82) C. Kröger u. E. Fingas, ebenda **212**, 269 [1933]. — (83) C. Kröger u. G. Melhorn, Brennstoff-Chem. **19**, 257 [1938]. — (84) R. E. Brewer u. L. H. Ryerson, Ind. Engng. Chem. **27**, 1047 [1935]. — (85) Brit. Pat. 450416 [1935], Chem. Ztrbl. **1936**, II, 3579; Franz. Pat. 801469 [1936], ebenda **1936**, II, 3579; vgl. a. Brit. Pat. 457181 [1935], ebenda **1937**, I, 3255. — (86) D. R. P. 493675 [1927], Chem. Ztrbl. **1930**, II, 671; D. R. P. 539891 [1930], ebenda **1932**, I, 608. — (87) A. Jäppelt u. A. Steinmann, Brennstoff-Chem. **18**, 135 [1937]. — (88) G. Wilke, Techn. Mitt. Krupp **5**, 44 [1937].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Volumetrische Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius

Von Dr. ANNEMARIE WERNER, Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig

Eingeg. 13. Dezember 1938.

Bei der Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius pflegte man bisher fast immer den Schwefel als Bariumsulfat<sup>1)</sup> oder als Benzidinsulfat<sup>2)</sup> zur Wägung zu bringen, während die bequemeren volumetrischen Methoden meist die katalytische Zerstörung der Substanz nach F. Pregl<sup>3)</sup> oder A. Schöberl<sup>4)</sup> zur Voraussetzung hatten (vergleiche auch: A. Friedrich und O. Watzlawek<sup>5)</sup> und E. Abrahamczik und F. Blümel<sup>6)</sup>). Die Bestrebungen, die volumetrischen Methoden auch für den Mikro-Carius zu erschließen, indem man das Sulfat mit überschüssigem Bariumchlorid versetzte und den Überschuß mit Chromat und einem Indicator zurücktitrierte, führten bis jetzt noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen<sup>7)</sup>.

Im folgenden soll ein volumetrisches Mikro-Carius-Verfahren beschrieben werden, das vor der gravimetrischen Methode den Vorzug der größeren Bequemlichkeit und der Zeitersparnis hat, ohne dabei weniger gute Ergebnisse zu liefern.

Die Methode geht grundsätzlich auf eine Harnschwefelbestimmung von L. Callegari<sup>8)</sup> zurück, die darin besteht, die Sulfate mit einem Überschuß von eingestellter Barium-

chloridlösung zu versetzen, den Bariumüberschuß mit Chromat auszufällen, den Niederschlag abzentrifugieren und die Chromsäure zu titrieren.

Diese Methode wurde, abgesehen von der Übertragung auf Mikromengen, u. a. dahin abgeändert, daß die Niederschläge von Bariumsulfat und Bariumchromat zusammen abfiltriert, der Bariumchromatniederschlag nachträglich auf dem Filter mit Salzsäure wieder aufgelöst und das Chromat jodometrisch titriert wurde.

#### Reagenzien.

1.  $n_{100}$  BaCl<sub>2</sub>-Lösung, dargestellt durch Auflösen von 4,8861 g BaCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O (pro analysi) in 1 l Wasser. Zur Kontrolle bestimmt man ihren Gehalt mit der K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung in derselben Art wie bei der Analyse s. u.
2. 3%ige K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung.
3. Festes Na-Acetat (pro analysi).
4. Etwa 2 n-Na-Acetatlösung.
5.  $n_{100}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, eingestellt gegen eine Chromatlösung von bekanntem Gehalt.
6. 5%ige KJ-Lösung.

#### Ausführung der Analyse.

Die Substanz (3–5 mg) wird in der üblichen Weise unter Zusatz von einigen Körnchen NaCl oder NaNO<sub>3</sub> in der Mikrobombe mit Salpetersäure zerstört. Dann wird der Bombeninhalte nach Entfernung der Capillare quantitativ in ein weites, unten verjüngtes Reagensglas<sup>2)</sup> gespült, dieses

<sup>1)</sup> Pregl-Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935.

<sup>2)</sup> C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik **9**, 8 [1936].

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. **50**, 334 [1937].

<sup>4)</sup> Z. analyt. Chem. **89**, 401 [1932].

<sup>5)</sup> Mikrophim. Acta **1**, 354 [1937].

<sup>6)</sup> G. G. Manow u. P. L. Kirk, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 198 [1937].

<sup>7)</sup> Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **12**, 140 [1937].

in ein siedendes Wasserbad gebracht und die Salpetersäure mit einem staubfreien Luftstrom bis zur Trockne abgeblasen. Den Rückstand nimmt man mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser auf und läßt nun aus der Bürette 2 cm<sup>3</sup> Bariumchloridlösung (bei einem Schwefelgehalt über 25% entsprechend mehr) zufließen, ohne die Gefäßwände zu benetzen. Nun setzt man einige Körnchen festes Na-Acetat und 1 cm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung zu, ebenfalls ohne die Gefäßwände zu benetzen, und stellt das Reagensglas 5 min lang in siedendes Wasser. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag in der üblichen Weise automatisch auf ein Asbest- oder ein mit Asbest bedecktes Frittenfilter überführt; Reagensglas und Filter werden dreimal mit je 1/2—1 cm<sup>3</sup> Na-Acetatlösung ausgewaschen. Dann wechselt man die Saugvorlage, löst etwa noch an den Wänden des Reagensglases haftende BaCrO<sub>4</sub>-Teilchen sowie den Niederschlag auf dem Filter mit zweimal 2 cm<sup>3</sup> konz. HCl, wäscht gründlich mit destilliertem Wasser aus und füllt das Filtrat mit Wasser auf 20 cm<sup>3</sup> auf. Nun gibt man 2 cm<sup>3</sup> KJ-Lösung hinzu und titriert sofort in die Saugflasche mit  $\frac{n}{100}$  Thiosulfat. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,694 mg BaCl<sub>2</sub>; 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{50}$  BaCl<sub>2</sub> = 6,412 mg S.

## Beleganalysen.

Formel	mg Einwaage	mg BaCl <sub>2</sub> vorgelegt	$\frac{n}{100}$ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mg BaCl <sub>2</sub> verbra.	% S gef.	% S ber.	$\Delta$
Kaliumsulfat . . . K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,364	8,331	4,521	5,192	18,31	18,40	— 0,09
Cystin . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	4,126	8,331	1,613	7,211	26,90	26,69	+ 0,21
Benzylsulfid . . . C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> S	4,142	7,860	5,437	4,085	15,18	14,97	+ 0,21
Tolylsulfid . . . C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	3,272	7,860	4,747	4,565	21,48	21,50	— 0,02
Diphenylthiazol C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NS	4,965	7,860	5,024	4,372	13,55	13,52	+ 0,03
Bromcampher-sulfosäure . . C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> BrS	4,396	7,860	6,984	3,011	10,54	10,31	+ 0,23
Toluolsulfotriacetylvanillin-glucosid . . . C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>13</sub> S	4,219	7,860	9,206	1,469	5,36	5,39	— 0,03
Diphenylsulfonharnstoff . . C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S	3,350	7,860	6,094	3,006	13,81	14,05	— 0,24
Thiodiglykolsäure . . . C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	3,982	7,860	3,323	5,553	21,47	21,36	+ 0,11
Sulfosulicylsäure C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S + 2H <sub>2</sub> O	4,570	9,283	7,860	3,826	12,89	12,61	+ 0,28
Ditolylsulfonharnstoff . . C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	3,393	9,283	9,460	2,716	12,32	12,51	— 0,19
Thiosulicylsäure C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	4,095	9,283	5,428	5,515	20,73	20,80	— 0,07
Schwefelharnstoff . . . CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	4,003	12,378	1,960	11,017	42,36	42,12	+ 0,24
Thiosinamin . . . C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	4,572	12,378	6,094	8,147	27,43	27,60	— 0,17

Für die liebenswürdige Unterstützung und die stets bewiesene Anteilnahme möchte ich Herrn Professor Dr. C. Weygand meinen wärmsten Dank aussprechen. [A.111.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 19. Dezember 1938.

Vorsitzender: W. Bothe.

K. Sommermeyer, Freiburg: „Die primären Vorgänge bei der biologischen Strahlenwirkung“<sup>1)</sup>.

Die quantitative Untersuchung des biologischen Strahleneffektes wurde bisher an 3 Arten von Objekten mit jeweils verschiedener Fragestellung durchgeführt: 1. an Keimzellen zwecks Auslösung von Mutationen, 2. an Keim- oder Körperzellen zwecks Feststellung von Kernschädigungen und 3. an isolierten Organismen, wie Hefezellen, Bakterien und Drosophila-embryonen, bei denen sich meist nur das Absterben registrieren läßt. Trägt man den prozentualen Bestrahlungseffekt in Abhängigkeit von der Strahlendosis graphisch auf, so erhält man teils S-förmige Streuungskurven, teils Exponentialkurven. Die Überlegung zeigt, daß die Exponentialkurve dann entsteht, wenn bereits ein „Treffer“ (Quant oder ionisierende Korpuskel) das Objekt registrierfähig modifiziert, also z. B. tötet. Sind jedoch mehrere Treffer erforderlich, so ergibt sich die S-förmige Kurve. Diese rührt nicht, wie man früher glaubte, von der bekannten Variationsbreite biologischer Objekte her, oder jedenfalls nicht nur, wie das häufige Vorkommen der reinen Exponentialkurven beweist. — Vortr. erörtert den Zusammenhang zwischen Strahlenqualität, Halbwertsdosis und Trefferzahl für Röntgenstrahlen,  $\alpha$ -Strahlen, Neutronen, woraus Rückschlüsse auf Lage und Größe des strahlenempfindlichen Bezirks der biologischen Objekte sowie auf die wirksame Energie gezogen werden können.

Über die Vorgänge bei Genmutationen und Chromosomenveränderungen haben wir gut begründete Vorstellungen. Im ersten Falle hat die Wirkungskurve für UV den Charakter einer Exponentialfunktion, ein UV-Quant bewirkt eine Mutation; im Röntgengebiet ist die erforderliche Trefferzahl 1, und eine Ionisation reicht für die Wirkung aus. Für Neutronen ist die Halbwertsdosis größer als für Röntgenstrahlen, aber auch hier reicht eine Ionisation aus; der strahlenempfindliche Bezirk umfaßt etwa 1000 Atome. Timoféeff schließt hieraus auf eine einzige genau lokalisierte chemische Reaktion als Ursache der Mutation. Mit Dehlinger glaubt Vortr. eher an eine „Kettenreaktion“ in größerem Systembereich, aber nicht im üblichen chemischen Sinne, sondern nach Art des Überganges allotroper Modifikationen. — Über die Vorgänge bei der Chromosomenveränderung sind wir nicht so vollständig unter-

richtet. Auch hier scheint eine Ionisation für die Wirkung ausreichend. Man kann daraus schließen, daß etwa ein in der Chromosomenachse gedachter Zylinder mit einem Durchmesser von 10 Atomen den empfindlichen Bezirk darstellt. Da die Entwicklung der sichtbaren Chromosomenveränderung etwa 1 h dauert, tritt möglicherweise eine kolloidchemische Reaktion, etwa eine Koagulation, oder eine sonstige Veränderung des Verteilungsgrades ein, die sich ebenfalls als Kettenreaktion entwickeln könnte. — Bei der Bestrahlung von Bakterien mit UV erhält man eine Exponentialkurve, d. h. ein Treffer genügt für die Tötung. Während im UV 10<sup>6</sup> Lichtquanten einen Treffer ergeben, benötigt man von Röntgenstrahlen, dem höheren Energiegehalt entsprechend, nur 10<sup>3</sup> Quanten. Im Gebiet der harten Röntgenstrahlen ist die Halbwertsdosis unabhängig von der Wellenlänge, im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen steigt die Halbwertsdosis mit der Wellenlänge an. Der strahlenempfindliche Bezirk umfaßt hier 2·10<sup>7</sup> Atome; möglicherweise handelt es sich um lebenswichtige Katalysatoren wie Gene, die hier getroffen werden. — Vierzeller mit 1000 Zellen wurden in Form von Drosophilaembryonen im Gastrulationsstadium untersucht. Im UV erhält man eine Exponentialkurve, die kaum von dem Alter der Gastrula abhängig ist; die erforderliche Trefferzahl beträgt 1 bis 3. Im Röntgengebiet erhält man eine S-Kurve, die eine starke Altersabhängigkeit zeigt, und die erforderliche Trefferzahl beträgt hier 1 bis 24. Die Überlegenheit der UV-Strahlen in der Wirkung wird damit erklärt, daß diese auf „Mutterzellen“ im Vermehrungsstadium wirken, mit denen sich die gesetzten Änderungen rasch verbreiten, während die durch die Röntgenstrahlen morphologisch geschädigten Zellen absterben und dann eliminiert werden oder sich auch erholen, so daß sie nicht zur Verbreitung der Wirkung gelangen.

Heidelberg, den 9. Januar 1939.

Vorsitzender: W. Bothe.

R. Kuhn: „Mikrobestimmung von Methionin und Cystein in Proteinen.“

Bisher sind 2 relativ einfache Regeln über die Zusammensetzung der Proteine bekannt: Das Molekulargewicht ist das 1-, 2-, 4-, 8-, 16- oder (als bisherige Grenze) 32fache von 17500; und: die Zahl Z der einzelnen Aminosäuren im Proteinmolekül gehorcht dem Bergmannschen Gesetz  $Z = 2^n \cdot 3^m$  ( $n, m = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ ). Auch die Zusammensetzung des Proteins des „gelben Ferments“ entspricht im Molekulargewicht (68000) und Aminosäuregehalt diesen Regeln. Allerdings ist die Bestimmung der einzelnen Aminosäuren bisher nicht mit solcher Genauigkeit möglich, daß die Gültigkeit der Bergmann-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch Timoféeff-Ressovsky, Der Mechanismus der Mutation u. die Genstruktur, diese Ztschr. 51, 135 [1938], sowie Müller, Biolog. Wirkungen von Strahlungen, speziell in bezug auf Mutationsauslösung, ebenda S. 136.