

beraubt werden. In entgegengesetztem Sinn jedoch vermag die p-Amino-benzoësäure andererseits auch die Sulfonamide aus ihrer Stellung im Fermentkörper zu werfen und damit die Sulfonamid-Wirkung aufzuheben. Die Verdrängung des jeweiligen Carbon- bzw. Sulfon-Körpers unterliegt dem chemischen Massenwirkungsgesetz, wie durch Vitro- und Vivoversuche belegt werden konnte.

Für die praktische Seite ergab sich daraus die Frage, ob im menschlichen Körper normalerweise eine Anhäufung

der p-Amino-benzoësäure in dem Ausmaße stattfinden kann, daß eine Verdrängung derselben durch die Sulfonamide nicht mehr gewährleistet ist und damit ein Versagen der Sulfonamid-Therapie einhergehen könnte.

Die große Ungiftigkeit der Sulfonamide erlaubt uns jedoch, die Konzentration derselben im Blut so hoch zu wählen, daß nach den bereits durchgeföhrten Versuchen die p-Amino-benzoësäure wohl keine Gefahr für die Therapie der Sulfonamide bedeutet.

Eingeg. 2. November 1942. [A. 46.]

Analytisch-technische Untersuchungen

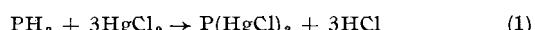
Über die Analyse von Phosphorwasserstoff*)

Von Dr. KARL BEYER. Aus dem Pharmakolog. Institut d. Universität Würzburg

Phosphorwasserstoff wird zunehmend zur Schädlingsbekämpfung verwandt, so z. B. zur Vergasung von Getreideschädlingen. Bei Untersuchungen über die Giftigkeit auf Tiere mußten wir seine Konzentration in Luft feststellen. Die bisher beschriebenen Methoden sind aber meist nur für große Mengen PH_3 brauchbar, z. T. auch sehr zeitraubend oder ungenau und können z. T. auch durch tierische Ausdünstungen gestört werden. Deshalb haben wir ein neues Verfahren entwickelt, mit dem man PH_3 in hohen und niederen Konzentrationen einfach, schnell und auch in Gegenwart tierischer Ausdünstungen bestimmen kann.

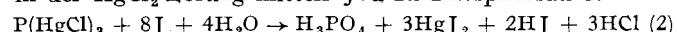
Das Prinzip der Methode ist das gleiche, das Beck u. Merres¹⁾ zur AsH_3 -Bestimmung anwenden, und beruht

1. auf der quantitativen Absorption des PH_3 in HgCl_2 -Lösung²⁾:



und

2. der quantitativen Oxydation des dabei entstandenen $\text{P}(\text{HgCl})_3$ in der HgCl_2 -Lösung mittels Jod zu Phosphorsäure:



Die Jod-Lösung kann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert und der PH_3 -Gehalt ermittelt werden.

Um PH_3 in Luft zu bestimmen, leitet man eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Gas-Gemisches durch zwei hintereinandergeschaltete Absorptionsflaschen, die mit je 100 cm³ 5%iger HgCl_2 -Lösung beschickt sind. Die Einleitungsrohre der Absorptionsflaschen tragen unten eine kleine, mehrfach durchlöcherte Kugel, so daß der Gasstrom fein verteilt wird. Die Absorption ist bei dieser Anordnung so gut, daß bei 1 mg PH_3 /l Luft und einer

* Eine ausführliche Arbeit darüber von K. Beyer erscheint (demnächst) in Z. anorg. allg. Chem.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **50**, 38 [1915].

²⁾ Vgl. P. Lemoult, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **145**, 1175 [1907]; M. Wilmet, ebenda **185**, 206 [1927].

Durchleitgeschwindigkeit von 600 l/h der Phosphorwasserstoff fast stets schon in der ersten Flasche quantitativ absorbiert wurde. Dabei bildet sich ein weißer bis gelblicher Niederschlag. Man fügt dann zur Absorptionslösung festes KJ hinzu, bis sich das zuerst ausfallende HgJ_2 als K_2HgJ_4 löst (die Phosphor-Quecksilber-Verbindung färbt sich dabei rötlich braun³⁾) und versetzt mit $n/10$ Jod-Lösung im starken Überschuß (etwa das Doppelte der erforderlichen Menge). Dabei wird der P-haltige Niederschlag unter Bildung von H_3PO_4 oxydiert und geht in Lösung. Die Jod-Lösung wird mittels $n/10$ bzw. $n/10$ Natriumthiosulfat zurücktitriert, wobei 1 cm³ $n/10$ Jod-Lösung 0,4255 mg PH_3 und 1 cm³ $n/10$ Jod-Lösung 0,1418 mg PH_3 entspricht.

Die Ergebnisse mit bekannten PH_3 -Mengen stimmten zufriedenstellend mit der Theorie überein. Mittlerer Fehler: < 1%.

Um festzustellen, ob tierische Ausscheidungen die Analyse stören können, wurden Blindversuche ohne PH_3 gemacht mit Luftproben aus einem Raum, in dem sich 4 Katzen befanden. In keinem Falle wurde Jod verbraucht.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde reiner Phosphorwasserstoff nach zwei verschiedenen Methoden mit Brom zu Phosphorsäure oxydiert, u. zw. einmal mittels eines Bromid-Bromat-Gemisches im Überschuß, der jodometrisch zurückgemessen wurde, zum anderen mittels gesättigten Bromwassers im Überschuß; im letzteren Falle wurde nach dem Verkochen des überschüssigen Broms die Phosphorsäure stufenphotometrisch nach Urbach⁴⁾ bestimmt, wobei die Phosphorsäure in reduzierte, blaue Molybdänphosphorsäure überführt und die Farbtiefe colorimetrisch ausgewertet wird. Der Analysenfehler betrug bei der ersten dieser beiden Methoden < 1%, bei der zweiten bis zu 5%.

Eingeg. 8. August 1942. [A. 44.]

³⁾ P. Lemoult, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **139**, 478 [1904].

⁴⁾ Biochem. Z. **239**, 28 [1931]; **266**, 457 [1934].

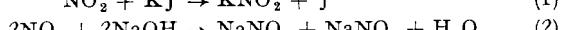
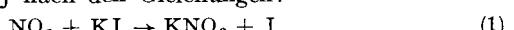
Die Bestimmung von „nitrosen Gasen“*)

Von Dr. KARL BEYER. Aus dem Pharmakolog. Institut d. Universität Würzburg

Zur Bestimmung von „nitrosen Gasen“ in Luft, d. h. im wesentlichen von NO_2 , wurden eine maßanalytische und eine colorimetrische Methode entwickelt, die sich in zahlreichen Untersuchungen über die Giftigkeit dieser Gase im Tierversuch bewährt haben.

I. Bestimmung der Nitrose durch Absorption in KJ enthaltender Natronlauge.

Nitrose Gase werden beim Durchleiten durch Natronlauge nur sehr unvollkommen absorbiert, dagegen quantitativ¹⁾ bei Zusatz von KJ nach den Gleichungen:



Das Nitrit bzw. Nitrat ist dann quantitativ als NH_3 nach Devarda bestimmbar.

Zur Nitrose-Bestimmung wird das Nitrose-Luft-Gemisch durch zwei hintereinandergeschaltete Koelliker-Absorptionsflaschen gesaugt, die je 200 cm³ einer wäßrigen Lösung mit 5% NaOH und 10% KJ enthalten, dann über einen Trockenturm mit Blau-Gelfüllung, über ein Rotameter und eine Gasmeßuhr zu einer Saug-

* Eine ausführliche Arbeit von K. Beyer über dieses Thema erscheint (demnächst) in Z. anorg. allg. Chem.

¹⁾ Das zeigen die Ergebnisse von Analysen bekannter Mengen nitroser Gase, rein oder mit Luft gemischt. Einzelheiten und Apparatur zur Herstellung solcher Mischungen s. Beyer, I. c.

pumpe. Vor der Saugpumpe befindet sich ein Dreiege-Hahn, durch den die Entnahmefechtigkeitsreguliert wird (i. allg. 300–600 l/h). Nachdem die gewünschte Gasmenge (50–150 l) die Apparatur passiert hat, wird etwas Frischluft nachgesaugt und die Absorptionsflüssigkeit quantitativ in einen 2-l-Stehkolben überführt, in dem Nitrat und Nitrit nach Devarda als NH_3 bestimmt werden.

II. Stufenphotometrische Bestimmung der Nitrose mittels Ilosvay-Reagens²⁾.

Bei dieser Methode werden die nitrosen Gase durch Alkali als Nitrit-Nitrat-Gemisch gebunden (Gl. 2). Stark verdünnte Nitrit-Lösungen ergeben mit Ilosvay-Reagens eine Rotfärbung, die im Zeisschen Stufenphotometer quantitativ ausgewertet wird. Das Verfahren beruht auf dem von W. Rimarski u. M. Konschak³⁾ angegebenen, bei welchem aber die Farblösungen im Colorimeter mit den Färbungen durch bekannte Nitrit-Lösungen verglichen werden.

Bestimmte Mengen der zu untersuchenden Gase werden in evakuerte Glaskugeln bekannten Inhalts (~ 2 l) gesaugt und an n-Natronlauge gebunden. Zu diesem Zweck bleibt das Nitrose-

²⁾ Ilosvay-Reagens besteht aus einer Mischung von zwei Lösungen: 1. 0,5 g Sulfanilsäure + 100 cm³ Wasser + 25 cm³ Eisessig; 2. 0,2 g α -Naphthylamin in 20 cm³ Wasser, mit 2 n-Essigsäure auf 150 cm³ verdünnt.

³⁾ Autogene Metallbearbeit. **33**, 29 u. 43 [1940].

Lauge-Gemisch unter wiederholtem Umschütteln mindestens 2 h in den verschlossenen Kugeln, wird dann in einen 500-cm³-Kolben überführt (Nachspülen mit n-NaOH) und nach Temperieren auf 20° zur Marke ergänzt. Ein kleiner Teil der Lösung wird in ein 100-cm³-Kölbchen gegeben, mit n-NaOH auf 50 cm³ gebracht, mit 5 cm³ Eisessig, dann mit 40 cm³ *Ilosvay*-Reagens versetzt und mit einer gleich zusammengesetzten Mischung von n-NaOH, Eisessig und *Ilosvay*-Reagens bei 20° zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln und 5 min langem Stehen wird eine Probe der Farblösung in einer Küvette gegen die farblose Mischung aus n-NaOH, Eisessig und Reagens photometriert, dabei wird Grünfilter S 53 angewandt. Für die abgelesenen Extinktionen kann man die Nitrose-Werte in γ direkt ablesen aus einer Eichkurve, die mit

Nitrit-Lösungen bzw. nitrosen Gasen von bekanntem Gehalt aufgestellt wird. Bei der NO₂-Berechnung ist zu beachten, daß die Farbreaktion nur das Nitrit erfaßt, daß sich dieses aber nach Gleichung (2) nur aus der Hälfte des zu bestimmenden NO₂ bildet.

Der mittlere Fehler beider Methoden beträgt etwa 1%. Für die Bestimmung hoher Nitrose-Konzentrationen sind beide Methoden gleich gut geeignet. Die Bestimmung als NH₃ eignet sich aber nur für verhältnismäßig hohe Konzentrationen an Nitrose, während man colorimetrisch sowohl große Gehalte als auch solche von nur wenigen γ bestimmen kann. Ein weiterer Vorzug der zweiten Methode ist, daß viele Analysen in kurzer Zeit entnommen werden können. *Eingeg. 8. August 1942. [A. 43.]*

VERSAMMLUNGSBERICHT

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

Colloquium am 28. Oktober 1942.

Manfred Baron von Ardenne, Berlin: *Elektronenmikrokinematographie mit dem Universal-Elektronenmikroskop.*

Bis vor kurzem waren bewegte Objekte in der Übermikroskopie selten und unerwünscht. Zeigte sich doch auf diese Weise das bei großer Strahlintensität eintretende Aufreißen von Objektträgerfolien sowie die Überlastung des Objektes selbst an. Erst durch die im Zusammenhang mit dem Universal-Elektronenmikroskop vorgenommenen Entwicklungen der Objekterhitzungseinrichtung, der Objektreaktionskammervorrichtung und der Objektabscattungsvorrichtung hat die Untersuchung bewegter Objekte in der Elektronen-Übermikroskopie seit kurzem aktuelles Interesse gewonnen. Es sei daran erinnert, daß mit Hilfe der Objekterhitzungsvorrichtung eingebrachte Präparate während einer definierten Objekterhitzung bis zu etwa 2000° mit vollem Auflösungsvermögen beobachtet werden können¹⁾. — Die Objektreaktionskammervorrichtung gestattet die Objektbeobachtung, während in unmittelbarer Umgebung des Präparates, und nur in dieser, ein Gasdruck von bis zu 5 Torr von fast beliebigen Gasen aufrechterhalten wird²⁾. Nimmt man also z. B. die Objektaufheizung durch den Strahl selbst hinzu, so kann man mit diesem Einsatz sehr viele Reaktionen zwischen Gasen und fester Substanz übermikroskopisch beobachten. Die Objektabscattungsvorrichtung erlaubt neben anderen Anwendungen auf biologischem oder biochemischem Gebiet die übermikroskopische Untersuchung besonders strahlungsempfindlicher Substanzen³⁾, weil der Hauptteil des Gesichtsfeldes nur während der Aufnahmezeit von der Elektronenstrahlung durchsetzt wird und man infolge spezieller Abblendmaßnahmen mit sehr geringer Strahlaufheizung der Objektträgerblende arbeitet. Bei allen drei Einrichtungen ist es meist die Veränderung des Objektes, auf die sich das Hauptinteresse richtet.

Es lag nahe, das Leuchtschirmbild zu filmen, allein dabei hätte man einen Intensitätsverlust von etwa 3 Größenordnungen gehabt und Qualitätsverluste infolge Schirmkörnung. Jedoch die unmittelbare Belichtung des Filmes mit Elektronen erlaubt die kinematographische Registrierung mit hohem Auflösungsvermögen und mit schwacher Objektbelastung, d. h. mit vernachlässigbarer oder definierter Objekterhitzung.

Konstruktion und Ausführung einer abwechselnd mit der Plattenkamera benutzbaren Vakuum-Filmkamera wurden mitgeteilt. Durch Belegung der Umlaufblende mit nachleuchtendem Fluoreszenzmaterial sowie durch ein Leuchtschirm-Filmblädfenster gelingt die visuelle Beobachtung der in dem registrierten Gesichtsfeld während der Filmaufnahme sich abspielenden Vorgänge. Durch Einführung einer Druckunterteilung im Mikroskop und Anbringung von Ausfriertaschen wurde erreicht, daß keine kritische Austrocknung des Filmes eintritt. Auf diese Weise gelang es, die anfänglich schon bei Ingangsetzung der Kamera stets auftretenden Filmbrüche zu vermeiden, und zu erreichen, daß der handelsübliche Film angenähert normale mechanische Eigenschaften beibehält. Neben kinematographischen Aufnahmen auf Normalfilm bei bis zu 25 Bildern/s gestattet die Kamera bei bis zu 2 Bildern/s die Aufnahme langer Bildreihen mit Leicaformat. Die Filmkassetten haben ein Fassungsvermögen von 60 m Film.

Am Schluß wurden mit 3000facher elektronen-optischer, d. h. 20000facher förderlicher Vergrößerung aufgenommene Filme von folgenden Vorgängen gezeigt: Das Sintern des Schlämmstoffes von Rosenthaler Formsand bei etwa 1280°, ferner das Schmelzen feinster Urankügelchen beim Durchlaufen der Temperaturspanne von 1000—1100° mit einem charakte-

¹⁾ Vgl. Kolloid-Z. 97, 257 [1941].

²⁾ Z. physik. Chem., Abt. B, 52, 61 [1942].

³⁾ Z. Physik 117, 657 [1941].

ristischen Aufreißen der Oxydhülle und schließlich Sammelfeststellungen von mikrokristallinem Gold vor Erreichen der Schmelztemperatur und das Schmelzen selbst.

Colloquium am 11. November 1942.

Prof. Dr. P. A. Thießen: *Wechselwirkungen von Kolloiden.*

Die übermikroskopische Untersuchung bestätigt endgültig den synthetischen und den klassischen Cassius-Goldpurpur als kolloide Gemenge. Die Eigenschaften der purpurartigen Gemenge (Farbe, Zerteilbarkeit) lassen sich aus der stofflichen Natur und der Gestalt der Submikronen zwanglos ableiten.

Die fehlende Löslichkeit des Goldes klassischer Gold-Purpurpräparate in Königswasser erweist diese nicht als chemische Verbindungen; sie erklärt sich vielmehr zwanglos aus der Gestalt der Submikronen des kolloiden Gemenges.

Der Mechanismus der Einwirkung von Schutzkolloiden auf kolloides Gold wird übermikroskopisch erkundet. Der „Haftschutz“ entspricht den bereits früher bei der Reaktion Goldsol—Tabakmosaikvirus⁴⁾ übermikroskopisch beobachteten Verhältnissen, die an anderen Systemen bestätigt werden. Er stellt sich als Analogie der Goldpurpurbildung dar.

Es gelang, den „Umhüllungsschutz“ übermikroskopisch abzubilden. Die gefundenen Schutzhüllen sind nur wenige Moleküllagen dick.

Die mit den klassischen Methoden der Kolloidforschung früher begründeten Vorstellungen über den Mechanismus der Schutzwirkungen erwiesen sich auch nach der übermikroskopischen Untersuchung in den Grundlagen als richtig.

Kolloide Metalle, in Gelatine eingebettet, zeigen nach deren Dehnen beim Wechsel der Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes gelegentlich Farbänderung (Dichroismus). Durch Beobachtungen im Röntgenlicht sowie im Elektronenübermikroskop werden als Ursachen nachgewiesen: 1. die Ausrichtung nichtmetallischer Blättchen oder Stäbchen, die mit kugeligen Teilchen kolloider Metalle besetzt sind; 2. die Ausrichtung blättchen- oder stäbchenförmiger Metallteilchen selbst. Einige bisher nach Fall 2 gedeutete Beobachtungen erwiesen sich dabei als dem Fall 1 zugehörig.

Die wechselseitige Adsorption gleichsinnig geladener Kolloidteilchen — Kaolinit und Gold — sowie die Wechselwirkung von submikroskopischen Glimmerteilchen auf kolloides Gold wird übermikroskopisch verfolgt. Es gelingt dabei, submikroskopische Bereiche verschiedener adsorptiver Wirksamkeit unmittelbar sichtbar zu machen. Die adsorptive Unwirksamkeit der Basisflächen von Kaolinit gegenüber kolloiden Goldteilchen wird durch eine vorausgegangene Adsorption von Kationen (Ba-Ionen) aufgehoben.

Anionenaktive Substanzen (Seifen) und nichtionogene Netzmittel verbessern die Adsorptionsfähigkeit der Basisflächen nicht, kationenaktive Netzmittel (Invertseifen) steigern sie. Die beobachteten Adsorptions- und Aktivierungsvorgänge stehen in einfacher Beziehung zum Feinbau der Adsorbentien.

Verschiedenartige, wechselseitige Adsorption von Kolloiden ermöglicht unter gewissen Voraussetzungen eine einfache Unterscheidung der Bestandteile submikroskopischer Mineraliengemenge (übermikroskopisches „Färbe“-Verfahren).

Die übermikroskopisch sichtbar gemachte wechselseitige Adsorption von Kolloiden ermöglicht die Aufklärung von Feinheiten der Oberflächen-Strukturen, die weder röntgenographisch noch auf andere Weise bisher erkennbar sind. Im besonderen erwies sich, daß ein äußerlich tonartiger, gebleichter Glimmer von Sarospatak⁵⁾ die in Oberflächen liegenden Alkali-Ionen in Prismenflächen enthält, während die äußeren Basisflächen nahezu frei davon sind.

Schließlich wurde an einem magnetischen Modell des Schnittes durch ein kubisches Raumgitter die Kräfteverteilung im Innern, an Oberflächen, an Kanten und an Störstellen demonstriert.

⁴⁾ G. A. Kausche u. H. Ruska, Koll.-Z. 89, 21 [1939].

⁵⁾ U. Hofmann, diese Ztschr. 55, 284 [1942].