

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der glycerinhaltigen Maische mit Hilfe der an Ergosterin anzureichernden Hefe selbst vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Belüftung der Hefe in einer frischen, auf Glycerin vergorenen Maische, bzw. in solchen Maischen, einmal, bzw. mehrmals wiederholt wird.

Da in diesem Patent keine Bilanzierung angegeben wird, sondern nur der Ergosterin-Gehalt der Stellhefe mit 0,5% und derjenige der Erntehefe mit 2-3%, bezogen auf Trockengewicht, haben wir es unternommen, eine solche Bilanzierung aufzustellen, und deshalb die im Patent aufgezählten Möglichkeiten in erschöpfernder Weise durchgeführt. Als Stellhefe dient uns eine Versandhefe, die einen an sich schon hohen Steringehalt von 2,09% aufweist und deswegen nach unseren heutigen Erfahrungen zur Erzielung einer hohen Vermehrung ungeeignet ist. Obwohl bei den im Patent angegebenen Versuchs-Stufen die Sterine mengenmäßig nur noch geringfügig zunehmen, zeigt der Sterin-Gehalt ein ganz anderes Verhalten: Nach einem scharfen Abfall in der ersten Stufe steigt er in Stufe 2 und 3 wieder an, ohne jedoch den Anfangswert wieder zu erreichen. Dieser Anstieg ist nur zum geringsten Teil auf die Neubildung der Sterine, sondern

weitaus mehr auf eine Veratmung von Zellmaterial zurückzuführen. Daß ein deutlicher Anstieg des Prozentgehaltes an Sterinen in wesentlich einfacherer Weise selbst ohne Zusatz eines Nährsubstrates erreicht werden kann, zeigte eine einfache Belüftung, bei der die Erhöhung lediglich auf der Veratmung von Zellmaterial, einschließlich eines Teiles der Sterine, beruhte.

Es sei noch erwähnt, daß es sich in dem Patent wohl um die sog. vierte Vergärungsform (Glycerin-Brenztraubensäuregärung) handelt, da ein  $p_H$  von 7,4 vorgeschrieben ist.

Das Patent nimmt Bezug auf ein E. P. 396206 der International Yeast Company Ltd., das als Bedingung für eine gute Sterin-Anreicherung starke Belüftung und Stickstoff-Mangel (*deficiency in nitrogenous nutrient*) angibt. Allerdings fehlt auch in diesem englischen Patent die Bilanz, so daß nicht zu erkennen ist, inwieweit auch hier die Veratmung von Zellmaterial eine Rolle spielt.

Wir möchten nicht verfehlten, dem Hefeforschungsinstitut Weingarten und seinem Leiter, Dr. R. Kautzmann, für die jederzeit gewährte materielle und ideelle Hilfe unseren allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Eingeg. am 6. Februar 1950. [A 264]

## Versammlungsberichte

### 1. Internationaler Mikrochemischer Kongreß

Graz, 2.-6. Juli 1950

623 Wissenschaftler aus 26 verschiedenen Staaten hatten sich zum 1. Internationalen Mikrochemischen Kongreß in Graz, der Wirkungsstätte F. Emichs und F. Pregls versammelt.

U. a. faßten die Teilnehmer den Beschuß, eine internationale Kommission für Mikrochemie in der analytischen Sektion der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie zu gründen, zu deren Präsidenten Prof. Dr. M. K. Zacherl ernannt wurde. Ein vorläufiger Ausschuß soll sich ferner mit der Standardisierung mikrochemischer Geräte befassen. Der nächste Internationale Mikrochemische Kongreß soll voraussichtlich 1954 stattfinden.

Anlässlich der musikalisch umrahmten Eröffnungsfeier wurde von der ältesten Tochter Prof. Emichs, Frau F. Kindler, Berlin, eine von Prof. Gösser geschaffene Emich-Büste enthüllt.

E. ABRAHAM CZEK, Ludwigshafen/Rhein: Anwendung organischer Komplexbildner zur Trennung und Bestimmung von Metallen mit Hilfe von Ausschüttungsreaktionen<sup>1)</sup>.

Als Ausschüttungsreaktionen bezeichnet man Methoden, die auf der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander nicht oder nur beschränkt mischbaren Lösungsmitteln beruhend, es gestatten, diesen Stoff aus der einen Lösung in die andere durch Schütteln des Gemisches überzuführen. Die Anwendung organischer Komplexbildner für Ausschüttungsreaktionen erfolgte in größerem Maßstab erstmalig durch Helmut Fischer bei seinen Arbeiten über das Diphenylthiocarbazon. Für Schwermetalle, die mit Dithizon nicht reagieren, zum Beispiel Fe, Mn, Ti, V, Mo, Al usw. wären den Dithizonverfahren entspr. Ausschüttungsmethoden sehr erwünscht, insbes. für die Spurensuche in biologischen oder technischen Produkten. Systematische Untersuchung der Eignung einer Anzahl von bekannten organischen Metallreagenzien für Ausschüttungsreaktionen führten zu Trennungs- und Bestimmungsverfahren, z. B. Ausschüttungen mit Acetylaceton, homologen Diketonen und Kupferron. Durch Maskierung mit Tartraten, Fluoriden usw. lassen sich Trennungen und mitunter spezifische kolorimetrische Bestimmungen eines Metalles durchführen.

H. K. ALBER, Philadelphia (USA): Standardisierung mikrochemischer Apparate unter bes. Berücksichtigung der in den USA geleisteten Arbeit.

1937 wurde ein Komitee für die Normierung von mikrochemischen Apparaten im Rahmen der American Chemical Society, Division of Analytical and Micro-Chemistry, gegründet. Die ersten Normen für die Kohlenstoff- und Wasserstoff-, Stickstoff-, Halogen- und Schwefel-Bestimmungen sind 1941 und 1943 veröffentlicht worden. Ein neues Komitee hat nach dem Kriege diese Arbeiten wieder aufgenommen und 1949 verbesserte und neue Normen beschrieben. An einigen Beispielen, wie Verbrennungsrohren, Absorptionsapparaten, Azotometern usw. wird Einblick in den Stand der Arbeiten gegeben und aufgezeigt, wo die Vorteile für den analytischen Mikrochemiker zu finden sind. Die besten Ergebnisse können derzeit wohl nur auf nationaler Basis erzielt werden, da einer internationalen Normierung noch schwer zu überwindende Hindernisse im Wege stehen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 96 [1949].

G. BECK, Bern: Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen mit Cupri-3-perjodat. Bestimmung des Calciums mit Naphthalhydroxamat.

Naphthalhydroxamsäure gibt mit Schwermetallen und Erdalkalien schwerlösliche, orangefarbige Niederschläge. Die Schwermetallsalze (außer Cd) lösen sich in Ammoniak oder Ammoniumtartrat (außer Pb) oder in Nitriloacetat  $N(C_{12}H_{23}COONH_4)_3$ . Die Naphthalhydroxamate der Erdalkalien jedoch nicht. Oxalat, Phosphat, Carbonat und Fluorid des Calciums werden beim Kochen rasch in Naphthalhydroxamat verwandelt. Die Bariumverbindung ist gelb, die des Calciums und Strontiums erst gelb, dann rasch ziegelrot werdend. Erfassungsgrenze für Ca 0,1 γ/cm<sup>3</sup>. Zur quantitativen Bestimmung kann man das Calcium-naphthalhydroxamat in Zentrifugiertiegeln abzentrifugieren und wägen oder mit Salzsäure die unlösliche Säure abscheiden und abzentrifugieren, in NaOH lösen und kolorimetrieren. Es gelang, die Verbindung in alkalischer Lösung mit Kaliumcupri-3-perjodat zu titrieren. Die tief braunsehende 1/100 molare Lösung des dreiwertigen Kupfers  $K_2Cu(JO_4)_2$  wird beim Kochen zu schwach bläulichem Cu<sup>II</sup> reduziert. Der Umschlag ist sehr scharf, denn schon 0,005 cm<sup>3</sup> (entsprechend 0,1 γ Ca) vermögen 5 cm<sup>3</sup> der schwach blauen Cu<sup>II</sup>-Lösung deutlich grünlich zu färben. Eine Molekül Calcium-naphthalhydroxamat verbraucht in einer ersten Stufe 4 Cu<sup>III</sup>, in einer zweiten, sehr langsam verlaufenden, noch weitere 2 Cu<sup>II</sup>. Die oxymetrische Titration mit Kupfer-3-perjodat ist für viele andere Bestimmungen brauchbar; so werden die Zucke in 10 proz. KOH schon in der Kälte oxydiert.

A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York: Leitgedanken zur Entwicklung von Mikronethoden.

Systematisches Studium aller Einflüsse auf eine analytische Methode vermag viel Mühe bei der Ausarbeitung eines neuen Mikroverfahrens zu ersparen. Aufrechterhaltung der Konzentrationen läßt es wünschenswert erscheinen, die Volumenverkleinerung der Massenverkleinerung gleichzustellen. Da aber Volumen, Oberfläche und lineare Dimension sich nicht gleichzeitig im selben Maßstab verkleinern lassen, wird man dort auf Schwierigkeiten stoßen, wo bestimmende Faktoren entweder von der Oberflächenentwicklung oder von linearen Dimensionen abhängen. Eine Analyse der Gesamtlage, evtl. unter Hinzuziehung einiger qualitativer Vorversuche, sollte es möglich machen, die Experimentalarbeit zweckmäßig zu planen.

E. B. BERGSMA, Västerås (Schweden): Einige praktische und theoretische Gesichtspunkte über die Mikrohärteprüfung.

Ein vom Vortr. konstruierter Mikrohärteapparat ist für Mikroskope mit nach oben gerichtetem Objektiv anwendbar und ermöglicht sowohl Ritzproben wie auch Härtmessungen nach der statischen Eindrucksmethode (z. B. Vickersprobe). Das Belastungsgebiet reicht ungefähr von 0,5 bis 500 g. Durch eine Wechselfassung von einfacherem Typus wurde die Handhabung des Apparates vereinfacht und die Treffsicherheit erhöht.

M. BLUMER, Basel: Fossile Farbstoffe und Kohlenwasserstoffe in Kalksteinen.

Es gelang die Isolierung sehr kleiner Kristalle eines fossilen Farbstoffes aus Seelilien (*Millericrinus spec.*) aus dem unteren Malm. Er wird nach einer der Fundstellen (Fringeli, Berner Jura) als Fringelit bezeichnet. Ferner ergab sich die Anwesenheit mehrerer spektroskopisch nah

verwandter Oxychinonfarbstoffe. Ein kristallisiertes Acetyl-Derivat wurde isoliert. Aus dem gleichen Gestein konnte chromatographisch ein hochannelierter aromatischer Kohlenwasserstoff kristallisiert gewonnen werden; das Absorptionsspektrum deutet auf ein alkyliertes 1,12-Benzperoxyd.

*E. CREMER*, Innsbruck: *Trennung und quantitative Bestimmung kleiner Gasmengen durch Chromatographie.*

Bei der chromatographischen Trennung kleiner Gasmengen wurde ein beliebiges Adsorbens mit Wasserstoff als Spülgas verwendet und der Durchbruch der getrennten Gase durch Messung der Wärmeleitfähigkeit registriert. Da bei der benützten Anordnung der Galvanometerausschlag der Konzentration proportional ist, können leicht Konzentrations-Zeitkurven aufgenommen werden. Die quantitative Bestimmung geschieht durch Ausplanimetrierung.

*L. EBERT* und *A. DIRSCHERL*, Wien: *Quantitative Mikroanalyse von Goldoleosolen.*

Vortr. berichtet über eine jodometrische Bestimmung des Goldes in Oleosolen und gibt eine Vorsehrift, die es erlaubt, den Gold-Gehalt von 1 ml Einwaage (zirka 300 γ Gold) auf  $\pm 1\%$  zu bestimmen. Die Abtrennung des Goldes aus dem stabilen Sol geschieht durch Adsorption an „Aluminimumoxyd zur Chromatographie nach Brockmann“. Das Aluminimumoxyd wird mit Euchlorin behandelt und die erhaltene Au(III)-Lösung jodometrisch bestimmt.

*F. HECHT*, Wien: *Über Mikrobestimmungsmethoden von Germanium.*

Die gravimetrischen Bestimmungsmethoden des Germaniums, die auf der Fällung der Germanium-dodekamolybdänsäure  $H_4GeMo_{12}O_{40}$  mit Cinchonin, Pyridin und 8-Oxychinolin und der Wägung dieser Niederschläge beruhen, wurden geprüft. Analog wurden die Fällungen der Germanium-dodekawolframsäure untersucht und gefunden, daß die dabei erhaltenen Ergebnisse weniger streuen als bei den Fällungen der Germanium-dodekamolybdänsäure. Alle Bestimmungsformen zeichnen sich durch sehr günstige Umrechnungsfaktoren für Germanium aus.

*F. HECHT*, Wien: *Die quantitative Mineral-Mikroanalyse und ihre Bedeutung für Mineralogie und Geologie.*

Besondere Anwendung hat die Mineral-Mikroanalyse auf dem Gebiet der geologischen Zeitmessung nach der sog. „Bleimethode“ erlangt. Sie ist ferner stets von großer Bedeutung, wenn es sich um die Analyse kleiner Mineralindividuen, von Einschlüssen und Einsprenglingen oder um die Untersuchung zonarer Zusammensetzung einzelner Kristalle handelt. Es kann vorausgesetzt werden, daß derart in Zukunft die Untersuchung der chemischen Struktur verschiedener Mineralien, z. B. von Titaniten und Mineralien der Seltenen Erden möglich sein wird, ferner die Verteilung der Elemente und ihre Migration bei Verwitterungsprozessen. Während die Makroanalyse auf Durchschnittsanalysen beruht, gestattet die Mikroanalyse die genaue Analyse der einzelnen Minoralkomponenten, wenn diese benötigt wird.

*K. KORDESCH* und *A. MARKO*, Wien: *Selektive Sauerstoffbestimmung in kleinen Gasmengen.*

Das neue Gerät zur selektiven Sauerstoff-Bestimmung in kleinen Gasmengen zeigt direkt elektrisch den Prozentgehalt an. Das Prinzip besteht darin, daß eine sauerstoff-depolarisierte Kohleelektrode in einem Element Kohle/Kalilauge/Zink, entspr. dem Sauerstoff-Gehalt des zugeführten Gases eine verschiedene Leistung an einen Belastungskreis abgibt. Es wird eine neuartige Kohleelektrode dabei verwendet. Die Analyse ist im strömenden Gas, aber auch in einem abgeschlossenen Raum möglich. Daueranalysen und selbsttätige Regelung bei Schwankungen von  $\pm 0,01\%$  des Sauerstoff-Gehaltes sind ausführbar.

*T. SCHÖNFIELD* und *E. BRODA*, Wien: *Ionenadsorption an Papier- und Glasoberflächen.*

Vortr. haben die Adsorption an Papier und Glas mit Hilfe radioaktiver Stoffe untersucht. Kationen werden an Papier durch Ionenaustrausch adsorbiert. Adsorptionsfestigkeit:  $Pb^{2+} < Cu^{2+} < H^+ < K^+ < Li^+$ . In der Cellulose auftretende Carboxyl-Gruppen (Glucuronsäure statt Glucose-Reste) scheinen als austauschende Gruppen zu fungieren. Die relativ starke Adsorption des Wasserstoff-Ions kann durch Übergang in eine kovalente Bindung an der Carboxyl-Gruppe erklärt werden. Die Adsorptionsvorgänge durch Ionenaustrausch sind reversibel. Beim Glas findet Kationenadsorption anscheinend an den Endgruppen des Silicatgerüstes statt. Wasserstoff-Ionen werden besonders stark adsorbiert, Blei-Ionen ebenfalls sehr stark, was auf ein Übergehen in einen Zustand festerer Bindung zurückzuführen sein dürfte.

*W. SEIFRITZ*, Philadelphia (USA): *Narcosis and Stimulation of Protoplasm (Filmvorführung).*

Claude Bernard meinte, das Protoplasma narkotisierter Nerven sei koaguliert. Aber Koagulation ist irreversibel. Tatsächlich gelöstiert das Protoplasma reversibel, wie man leicht sehen kann. Stimulanten wirken Narkotika entgegen (Coffein). Gewöhnlich ist das Protoplasma in einem Zustand zwischen Sol und Gel. Geht das Gel in die irreversible Koagulation über oder das Sol in völlige Verflüssigung, so tritt der Tod ein.

*H. BERTHA*, Graz: *Mikrochemische Untersuchungen über die totische Verteilung von Spurenelementen im Gehirn.*

Die Proben werden genau definierten Stellen des Gehirns (Mittel- und Stammhirn des Menschen) unter mikroskopischer Kontrolle entnommen, mit Formalin fixiert und auf ihr Emissionsspektrum untersucht. Es fanden sich Spuren der folgenden Elemente: Al, Ca, Cu, Fe,

Si, K, Mn, Na, P, Pb, Sn, Zn, Ag. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen früherer Forscher, daß diese Elemente im allgemeinen nicht homogen in der Gehirnmasse verteilt sind, sondern Anreicherung in bestimmten Teilen aufweisen, während sie in anderen wieder ganz fehlen können. So findet sich Ag anscheinend nur im Thalamus.

*F. BURRIEL-MARTI*, Madrid: *Méthodes de concentration-préalable dans la détermination spectrochimique des éléments trace.*

Bei allzu geringem Gehalt der zu bestimmenden Spuren ist es nötig, sie nach chemischen Methoden anzureichern. So z. B. bei der Bestimmung von Spurenelementen in Nährösungen oder beim Nachweis von Verunreinigungen in Legierungen. Zwei Methoden der Anreicherung werden besonders empfohlen: 1) die Verwendung von streng spezifisch wirkenden Reagenzien z. B. von Cupferron für den Nachweis von Bi bei Gegenwart von Pb und Cd, und 2) die Anreicherung durch Ausfällung eines höher konzentrierten Bestandteiles der Probe, der infolge seiner chemisch-physikalischen Beschaffenheit das zu bestimmende Spurenelement mitnimmt und auf diese Weise isoliert. So gelingt es, Spuren von Ba durch Ausfällung eines Bleisalzes mit  $SO_4$  im Niederschlage anzureichern. Zur Verarbeitung der angereicherten Probe empfiehlt der Vortr. die empfindlichsten Methoden, vor allem die spektrochemischen, die sich auch durch ihre vielseitige Verwendbarkeit auszeichnen.

*M. van DOORSELAER*, Gent: *Une microméthode pour l'analyse quantitative de bronzes archéologiques par voie spectrographique.*

Der Vortr. empfiehlt eine verbesserte Methode der Lösungsanalyse nach Rivas, die sich besonders bei der quantitativen Bestimmung der Legierungsbestandteile alter Bronzen bewährt hat. Es werden einige Tropfen einer Mischung von  $HCl$  und  $HNO_3$  auf die Legierung gebracht. Die dabei entstehende Lösung wird durch spektralreine Kohle aufgesaugt und durch den Hochspannungsfunkens oder Lichtbogen zur Emission gebracht. Die Untersuchung im Lichtbogen ist empfindlicher und läßt geringste Spuren nachweisen mit einem mittleren Fehler von etwa 10%. Der Funken erfaßt die in größerer Konzentration vorhandenen Komponenten bei einem mittleren Fehler von weniger als 4%. Die Methode ist bequem und liefert bei geringstem Materialverbrauch zuverlässige Resultate.

*A. GATTERER*, Vatikanstaat: *Mikrobestimmung von Halogenen, Schwefel und Selen auf spektrochemischem Wege.*

Vortr. beschreibt eine leicht und rasch durchzuführende Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Metalloide: F, Cl, Br, J, S und Se. Eine Röhre aus hochschmelzendem Glas wird mit einer kleinen Menge (etwa 10 bis 20 mg) der Probe beschickt und gründlich evakuiert ( $p \sim 0,001$  mm Hg). Die Anregung erfolgt ohne Elektroden im hochfrequenten Magnetfeld einer Spule von etwa 10 Windungen, in der sich die Röhre befindet. Es gelingt so, die Ionen der betreffenden Metalloide, besonders der Halogene, zur intensiven Emission anzuregen, die vor allem im Gebiet der längeren Wellen (7000 bis 4500 Å) kräftige und charakteristische Linien liefert, die sich zum Spurennachweis und auch zur quantitativen Bestimmung sehr gut eignen. Die Nachweisempfindlichkeit reicht unter günstigen Bedingungen bis 0,001%, die quantitative Bestimmung gelingt bis etwa 0,01% bei einer Genauigkeit von etwa  $\pm 10\%$ .

Besondere Vorteile des Verfahrens sind folgende: 1) Geringster Materialverbrauch; 2) Die Probe wird in der ursprünglichen Form (Pulver) ohne vorhergehende chemische Veränderung verwendet; 3) Da keinerlei Metallelektroden benutzt werden, ist besonders reinliches Arbeiten auch mit den chemisch aggressiven Halogenen möglich; 4) Der empfindliche Nachweis eines Halogens wird praktisch nicht beeinträchtigt durch die gleichzeitige Anwesenheit auch größerer Mengen der übrigen Halogene.

*G. GORBACH* und *F. POHL*, Graz: *Beitrag zu den mikrochemischen Anreicherungsverfahren in der Emissionsspektralanalyse.*

Zur Anreicherung der Substanzen werden vielfach nicht mehr die bekannten analytischen anorganischen Gruppenreagenzien gebraucht, sondern die neueren organischen Reagenzien, die bei durchschnittlich größerer Reinheit die gleichzeitige Anreicherung von vielen Spurenelementen ermöglichen. Wenn solche Reagenzien eine Fällung bewirken, so ist der Grad der Anreicherung durch die Fällungsempfindlichkeit der selben bedingt. Wählt man aber Reagenzien, die mit den Spurenelementen chloroform-lösliche innerkomplexe Verbindungen bilden, so läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform und Fortführung des Anreicherungsverfahrens mit ähnlichen Reagenzien eine Konzentrationssteigerung erzielen, die um mehrere Zehnerpotenzen höher liegen kann. Da durch diese Verfahren auch die störenden Fe-Linien aus dem Spektrum entfernt werden, genügen zum Nachweis auch Spektrographen geringerer Dispersion.

*A. LUSZCZAK*, Wien: *Grenzen der Absorptionsspektralanalyse.*

Die Absorptionsspektralanalyse hat in den letzten Jahren größeres Interesse gefunden und bemerkenswerte Erfolge aufzuweisen. Doch muß man, um sich vor enttäuschenden Mißerfolgen zu hüten, auch die Grenzen der Leistungsfähigkeit kennen, die aus apparativen Gründen bei der Bestimmung von Einzelstoffen und Mehrstoffgemischen durch die Anwesenheit von Störstoffen dieser Methode gesetzt sind. Es werden Hinweise gegeben, wie die Genauigkeit der Methode erhöht und ihr Anwendungsbereich erweitert werden kann. Die Aussichten für weitere Fortschritte scheinen günstig.

R. L. MITCHELL, Aberdeen: *The Spectrographic Determination of Trace Elements in Rocks, Minerals and Soils.*

Spurenelemente sind für das Gedeihen von Pflanzen und Tieren von großer Bedeutung. Ein Zuviel oder Zuwenig von Cu, Zn, Mn, Mo und B ist kritisch für das Wachstum der Pflanzen; für das tierische Leben spielen die Elemente Ni, Pb, Sn, Cr, Ca und Co eine ähnliche Rolle. Zur Bestimmung dieser Spurenelemente ist ein Quarzspektrograph großer Dispersion nötig vor allem wegen der zahlreichen unvermeidlichen Fe-Linien. Um die höchste Empfindlichkeit zu erreichen, wird nach der Kathoden-Glimmschicht-Methode von Mannkopff gearbeitet. Auf diese Weise ist der Nachweis von Gehalten von  $10:10^{-6}$  g bis herunter zu  $1:10^{-8}$  g möglich. Halbquantitative Schätzungen sind auf Grund dieser Aufnahmen ohne weiteres mit einer Genauigkeit von  $\pm 30$  bis  $\pm 50\%$  ausführbar, was für die Praxis meist genügt. Soll streng quantitativ mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  gearbeitet werden, so ist die Anwendung eines Photometers nötig. Ferner hat sich das Ausziehen der Spurenelemente mit Essigsäure und deren Ausfällung mit einer Mischung von S-Oxychinolin, Acidum tannicum und Thionalide bewährt. Auch veraschte organische Proben werden analysiert. Für die Bestimmung der wichtigen Elemente Ca, K, Na dient ein Flammenphotometer, das den Gehalt der drei Elemente direkt anzeigt.

R. PIERUCCINI, Florenz: *Sulla determinazione di tracce spettrografiche di Nickel e Cobalto mediante estrazione con sulfuro ferroso.*

Geringe Spuren von Ni und Co (bis zu einem Gehalt von  $2,5 \cdot 10^{-6}$ ) lassen sich bestimmen, wenn man der Probelösung eine kleine Menge (etwa 20 mg) völlig Co- und Ni-freies Fe zusetzt und die alkalische Lösung mit  $H_2S$  ausfällt. Der Niederschlag enthält dann das Ni und Co quantitativ. Man löst das Sulfid, konzentriert die Lösung und bringt sie auf spektralreiner Kohle im Gleichstrombogen zur Emission. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach den gebräuchlichen Methoden der quantitativen Analyse. Es lassen sich so noch Spuren quantitativ bestimmen, die im ursprünglichen Material nicht oder kaum qualitativ nachgewiesen werden können.

G. BECK, Bern: *Die Scandium-spezifische Gruppe der Pyrophosphorsäuren.*

Unter den säureunlöslichen Pyrophosphaten (von Sc, Zr, Hf, Th) ist das Scandiumpyrophosphat durch seine Unlöslichkeit selbst in konzentrierten Mineralsäuren bemerkenswert. Auch gegen Komplexbildner wie Tartrat oder Oxalat ist es beständig, im Überschuß von Alkalipyrophosphat ist es nur langsam bei längerem Erhitzen teilweise löslich. Zr-, Hf- und Th-Pyrophosphat sind in Lösungen dieser Komplexbildner leicht löslich. Auch mit bestimmten Esterphosphorsäuren bildet Scandium unlösliche Salze, z. B. dem Inosithexaphosphat (= Phytin), dem Pyrophosphorsäureester des Aneurins (= Cocarboxylase) oder der Adenosintriphosphorsäure. Im erstgenannten Falle wird daher mit Starkenstein angenommen, daß Phytin ein Ester der Pyrophosphorsäure ist. Phytin eignet sich vorzüglich zur Abscheidung von Spuren Scandium aus biologischem Material. Als Spurenelement hat Scandium voraussichtlich eine hohe spezifische Wirksamkeit im Stoffwechsel der Organismen. Möglicherweise sind Pyrophosphorsäureester von Oxyanthrachinonen empfindliche Scandium-Reagenzien.

J. A. GAUTIER und P. PIGNARD, Paris: *Über einen Bor-Weinsäurekomplex und seine Anwendung zum Mikronachweis und zur Mikrobestimmung der Borsäure.*

Die schon länger bekannte Komplexverbindung von Borsäure mit Weinsäure gibt ein unlösliches Bariumsalz, dessen charakteristische Kristallform es zum mikroskopischen Nachweis geeignet erscheinen läßt. Die Erfassungsgrenze liegt in der Größenordnung von einigen  $\gamma$  Borsäure. Die Reaktion wird durch andere Anionen kaum gestört. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel 4 Tartrat $^{2-}$  · 2  $BO_2^{-}$  · 5  $Ba^{2+}$  · 4  $H_2O$ . Unter bestimmten Bedingungen der Fällung und Trocknung ist dieser Niederschlag auch zur gravimetrischen Bestimmung geeignet. Man kann die Reaktion auch zu einer jodometrischen Bestimmung von hoher Empfindlichkeit auswerten (1  $cm^3 1/10\text{-n}$  Thiosulfat entspricht 14,4  $\gamma$  Bor).

M. H. GAULT, M. DORGANS und A. AZIÈRES, Paris: *Über eine Methode der Reinheitskontrolle bestimmter organischer Verbindungen.*

Verdampft man die Lösung kristallisierbarer organischer Verbindungen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln in flachgewölbten Schalen, so erhält man unter bestimmten Eindampfbedingungen den Abdampfrückstand in Form konzentrischer Ringe angeordnet. Diese Erscheinung, die Vortr. „Annulation“ (= Ringbildung) nennt, erscheint anwendbar erstens zu einer Überprüfung der Reinheit der Substanz (vielfach scheiden sich Verunreinigungen im letzten, innersten Kristallisat aus und sind z. B. durch Farbunterschiede zwischen äußeren und inneren Ringen kenntlich), zweitens zu einer Reinigung der Substanz, z. B. durch mechanische Trennung innerer und äußerer Ringpartien. An einigen Beispielen (Naphthazin u. ä.) wird das Verfahren erläutert.

N. D. CHERONIS, Chicago: *Anwendung der Mikrochemie in der industriellen Forschung.*

Nicht nur mikroanalytische, sondern auch mikropräparative Methoden sollten bei industriellen Entwicklungsaufgaben benutzt werden. Die wichtigste Anwendung der präparativen Mikromethoden sieht Vortr. in der vereinfachten Herstellung größerer Serien von Verbindungen, welche dann mikroanalytisch auf die interessierenden Eigenschaften

untersucht werden, um die für die Lösung des gestellten Problems am besten geeignete Substanz festzustellen. So werden gleichzeitig eine bessere Anpassung an die Erfordernisse des Arbeitsgebietes, eine Vergrößerung desselben bei geringeren Kosten erreicht und Gefahrenquellen vermieden (Beispiele). Mikromethoden sparen nicht nur Zeit, Kosten für Apparate und Reagenzien, sondern tragen häufig direkt zur Entwicklung neuer Methoden für technische Synthesen bei.

R. STREBINGER, Wien: *Interessante Beispiele der angewandten Mikroanalyse.*

Aus seiner dreißigjährigen praktischen mikroanalytischen Tätigkeit bringt Vortr. interessante Beispiele: eine qualitative und quantitative Legierungsanalyse mit wenigen Milligrammen Substanz (das große Alchemisten-Medaillon Kaiser Leopolds I.); die Untersuchung der Echtheit der Signaturreste auf einem Gemälde (zugeschrieben Jan Vermeer van Delft). Durch Auffinden der gleich zusammengesetzten Farbe in anderen Teilen des Bildes ist die Echtheit der Signatur bewiesen. Das dritte Beispiel betrifft ein gotisches Tafelbild, an dem Ausblühungen auftraten. Sie erwiesen sich als während unsachgemäßer Aufbewahrung aus der Grundierung des Gemäldes entstanden.

T. H. HECKO, Linz: *Bestimmung kleiner Prozentgehalte im Eisenhüttenlaboratorium.*

Das Sammelreferat brachte u. a. einige interessante Einzelheiten über nicht allgemein bekannte Arbeitsverfahren, die im Laboratorium der Vereinigten Österreichischen Stahlwerke, Hütte Linz, angewendet werden. Zur Pauschalanalyse von Stahlproben wie auch zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Stahl wird das Brom-Lösungsverfahren angewandt, in ersterem Falle gefolgt von Einleiten von  $HCl$ -Gas und  $Cl_2$ . Bei der Erforschung des Systems Fe-Cr-C hat sich dieses Verfahren bewährt, da die Carbide (mit wenigen Ausnahmen) ungelöst bleiben. Durch Entfernung von Metallen, die als Carbide vorliegen durch Erhitzen der Lösungsrückstände im Chlor-Strom, können oxydische Einschlüsse rein erhalten werden.

R. WERNER, Düsseldorf: *Mikrodokimastische Bestimmungen zur Oligodynamie des Silbers.*

Das Silber in kataklysierten Lebensmitteln wird gewöhnlich nach der Reaktion mit p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin von Feigl, die aber z. B. durch einwertiges Kupfer gestört wird, oder nach der weit weniger empfindlichen potentiometrischen Methode bestimmt. Es wurde deshalb die streng spezifische mikrodokimastische Methode von Haber angewendet, um die oligodynamische Wirkungsweise von Ag bei Entkeimungsversuchen an Wässern und insbes. an Kunsteis, die mit *Bact. coli* oder *Bact. mesentericus* infiziert worden waren, zu studieren.

H. BALLCZO und G. MONDL, Wien: *Jod in Mineralwässern, seine Bestimmung und Anreicherung.*

Der Bestimmung geringster Jod-Mengen geht eine Anreicherung voraus, welche eine Art von Austauschreaktion zwischen Silberchlorid und dem im Wasser vorliegenden Jodid zugrunde liegt. Die Anreicherung wird wie bei einer Fällungchromatographie durchgeführt. Das anreichezte Jod wird in der üblichen Weise potenziert und unter Anwendung besonderer Titrationsgläser exakt – mit einem unter 1% liegenden Fehler – mit 0,001-n Thiosulfatlösung titriert.

H. HÄNNI, Liebefeld (Schweiz): *Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Nitrat und Nitrit in eiweißhaltigen Stoffen.*

Nitrat wird z. B. in Milch oder Käse nach dem von Blom und Dreschow stammenden Nitro-xylol-Verfahren bestimmt, wobei störende Nitrite durch Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsaure und Eiweißstoffe durch Fällung mit Trichloressigsäure entfernt werden. Nitrit wird in einer gesonderten Einwaage nach Enteiweißung mit Aluminiumsulfat mit Äthoxyecain und Naphthylamin durch die entstehende Rosafärbung photometrisch bestimmt.

D. BERTRAND und G. BERTRAND, Paris: *Über eine Methode zur Mikrobestimmung der Alkalimetalle in Anwendung auf biologische Substanzen.*

Der spektrographischen Bestimmung, welche nach dem von den beiden Verfassern zusammen mit C. Courtney ausgearbeiteten Verfahren vorgenommen wird, geht eine in zwei Arbeitsgängen erfolgende Veraschung des organischen Materials und eine Entfernung der störenden Ionen voraus. Hierzu wird die Asche in  $HCl$  gelöst, die Erdalkalien mit Ammoniumphosphat +  $NH_3$  gefällt, der Überschuß von Phosphat mit heißer Bleichlorid-Lösung entfernt – gleichzeitig werden die Sulfate in Chloride verwandelt – und das restliche Blei mit  $H_2S$  abgeschieden. Nach Abrauchen der Ammonsalze bleiben die Alkalichloride zurück. Von diesen werden 10 mg der spektrographischen Bestimmung nach Bertrand-Courtney unterworfen und an Hand von Eichkurven K, Na, Li, Rb und Cs in Mengen bis zu Bruchteilen eines  $\gamma$  bestimmt.

H. SCHREINER, Graz: *Mikrokolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Goldmengen in Erzen.*

Statt der üblichen dokimastischen Bestimmung mit 30 bis 100 g Probematerial werden noch 10  $\gamma$  Au, z. B. in 1 g Gestein, kolorimetrisch erfaßt. Es wird mit der o-Tolidin-Reaktion gearbeitet. Störung durch Fe wird durch Phosphorsäure-Zusatz ausgeschaltet. Störend wirken sonst nur die Platinmetalle, sie müssen vor der Goldbestimmung abgetrennt werden. Die Bestimmung wird im Lange-Kolorimeter durchgeführt.

Die Mineralogie bedient sich mit Vorteil des Studiums der Lumineszenzerscheinungen an Mineralen, um einen Schluß auf ihre Genese zu ziehen. Die Lumineszenz z. B. von Calciten, Fluoriten, Apatiten, Zinkblenden wird durch Spurenelemente, z. B. Seltene Erden, Mangan, Kupfer, hervorgerufen. Eine quantitative Auswertung der Lumineszenz von natürlichen Mineralen wird verhindert durch die Tatsache, daß es Elemente gibt, die die Fluoreszenz schwächen oder auslöschen (z. B. Fe, Ni) oder verstärken (z. B. Pb). Für systematische Anwendung der Lumineszenz in der Analyse muß man daher diese störenden Elemente ausschalten und die Spurenelemente in eine für die Lumineszenz besonders geeignete Grundsbstanz, etwa NaF oder Borax einführen. Auch Adsorption der Spuren aus wässriger Lösung an Aktivtonerde führt in Einzelfällen zu einer Lumineszenz derselben.

B. WURZSCHMITT, Ludwigshafen/Rh.: Die gleichzeitige Mikro-Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen<sup>1)</sup>.

Seit 119 Jahren haben sich die Analytiker daran gewöhnt, den Kohlenstoff und den Wasserstoff in einer Verbrennung gleichzeitig zu bestimmen. Damit auch bei stickstoff-haltigen Substanzen richtige Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte erhalten werden, verwendet man Bleisuperoxyd zur Zerstörung der dabei auftretenden Stickoxyde. Dadurch wird aber eine Gefahrenquelle für die Bestimmung des Kohlenstoffs und besonders des Wasserstoffs in die Methodik gebracht. Deshalb galten viele Vorschläge der letzten Jahre dem Ersatz oder der Vermeidung des Bleisuperoxyds bei der Kohlenstoff-Wasserstoffanalyse. Vortr. hat dieses Ziel dadurch erreicht, daß er eine neue Mikromethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff ausgearbeitet hat. Im üblichen Stickstoff-Ofen wird die Substanz über Kupferoxyd-Silberbimsstein/metallischem Kupfer/Kupferoxydsilberbimsstein im trockenen Kohlendioxyd-Strom bei geschlossenem Rohr verbrannt. Das gebildete Wasser wird in einem zwischen Verbrennungsrohre und Mikroazotometer geschalteten, gewogenen Absorptionsröhren aufgefangen und gewogen. Der Stickstoff wird wie üblich volumetrisch gemessen. In stickstoff-haltigen Substanzen wird der Kohlenstoff (allein) dann in derselben Apparatur bestimmt, nur statt mit trockenem Kohlendioxyd mit feuchtem Stickstoff als Treibgas. Für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung in stickstoff-freien Substanzen ergibt sich dann ebenfalls eine sehr einfache Arbeitsweise ohne Hohlgräte und ohne Bleisuperoxyd.

B. WURZSCHMITT, Ludwigshafen/Rh.: Ein neues Schnellaufschlußverfahren mit Alkalisuperoxyd in einer Universalbombe für Mikro-, Halbmikro- und Makroeinwaagen<sup>2)</sup>.

Vor 47 Jahren hat Pringsheim ein Makroverfahren zum oxydativen Aufschluß organischer Substanzen mittels Natriumsperoxyd beschrieben, das darauf beruhte, daß die aufzuschießende organische Substanz mit Zucker, Naphthalin oder Benzoesäure, Kaliumnitrat und Natriumsperoxyd innig gemischt, in einem offenen, später durch Verschraubung verschließbaren Stahlriegel zur Explosion gebracht wurde. Die organische Substanz verbrannte dabei zu Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff; in ihr enthaltene Halogene, Schwefel, Phosphor, Arsen, Bor, Silicium usw. und Metalle wurden dabei in anorganische Bindung übergeführt und in der Lösung des Aufschlusses nach den üblichen Methoden bestimmt. Dieses oxidative Verfahren wurde von Parr, Lemp und Broderson, Elek und Hill, Beamish, Wurzschmitt und Zimmermann weiterentwickelt, seit 17 Jahren auch als Mikromethode. Alle Autoren hielten bis jetzt den Zusatz von Hilfssubstanzen (Zucker, Benzoesäure, Naphthalin, Kaliumnitrat), sowie die innigste Mischung dieser Stoffe mit der Analysensubstanz und dem Natriumsperoxyd für unentbehrlich. Für die Mikro- und die Makro-Ausführung waren verschiedene konstruierte Bomben, meist sehr komplizierter Bauart, erforderlich.

Das neue Verfahren benutzt für Mikro-, Halbmikro- und Makroeinwaagen nur eine einzige, leichte, einfache und billige Universalbombe und verzichtet auf die Anwendung der oben genannten Hilfssubstanzen. Auch eine Mischung von Analysensubstanz und Natriumsperoxyd ist nicht mehr erforderlich. Die Zündung erfolgt durch Zusatz von Äthylglykol als Zündstoff. Durch diese Vereinfachung ist es möglich, z. B. eine Halogen-Bestimmung in organischen Substanzen in 17 min durchzuführen.

H. ROTH, Limburgerhof (Pfalz): Kolorimetrische Bestimmung kleinsten Mengen Schwefel. (Vorgetr. von B. Wurzschmitt).

Es wird über eine Methode zur Bestimmung kleinsten Mengen Schwefel in beliebigem Untersuchungsmaterial berichtet. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Je nach Art der Untersuchungsprobe wird deren Schwefel jeder Bindungsart in einem Mikrobombenrohr oder durch Verbrennung in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche zu Sulfat oxydiert. Nach Reduktion des Sulfats mit einem Jodwasserstoff-Ameisensäure-Gemisch zu Schwefelwasserstoff wird der im Wasserstoff-Strom übergetriebene Schwefelwasserstoff in einer Zinkacetat-Lösung zu Zinksulfit umgesetzt, aus dem er, nach Ansäuern frei gemacht, als Methylenblau photometrisch bestimmt wird.

Obgleich eine Verfeinerung des Verfahrens möglich ist, wurde es vorläufig zur Bestimmung von 10–40 γ Schwefel ausgearbeitet, denn in diesem Bereich hat es sich auch als Serienmethode bereits bewährt. Die Methode, die man zur Analyse von Proben, deren Schwefel-Gehalt einige Zehntel Prozente und weniger beträgt, heranziehen wird, kann

gewissermaßen als eine ergänzende Erweiterung der üblichen Mikro-Bestimmung in das Ultra-Mikro-Gebiet (Mikrogramme) angesehen werden. Wir verwenden sie besonders zum quantitativen Nachweis von Schwefel-Spuren, wie für die Bestimmung schwefel-haltiger Substanzen in physiologischem Material und zur Analyse von Bodenauszügen und Wässern. Für Untersuchungsproben mit einem Schwefel-Gehalt unter 1% beträgt die Genauigkeit der Methode 3%.

R. BELCHER, Birmingham: Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Fluor enthaltenden organischen Verbindungen.

Die Verbrennung der Substanz erfolgt in einem Quarz-Verbrennungsrohr im Strom von gereinigtem Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 4 cm<sup>3</sup> pro Minute unter Verwendung eines auf 750° C erhitzen Platin-Kontaktes. Schwefel und Halogene einschließlich Fluor aus Fluorwasserstoff werden durch Silberwolle bei derselben Temperatur entfernt, während zur Absorption von Siliciumtetrafluorid Natriumfluorid bei 250° C verwendet wird. Wasser und Kohlensäure werden in der üblichen Weise durch Absorption mit Magnesiumperchlorat bzw. Natronasbest bestimmt. Mit Einwaagen von 4 mg werden bei CHO<sub>F</sub> enthaltenden Substanzen zufriedenstellende Resultate erhalten: die Abweichung beträgt bei Wasserstoff  $\pm 0,1\%$  H, bei Kohlenstoff etwa  $\pm 0,2\%$  C. Nach vorläufigen Versuchen dürfte es möglich sein, auch Substanzen vom Typ CnFm durch Beigabe von Wasserdampf zu analysieren. Stickstoff enthaltende Substanzen müssen noch erprobt werden.

M. BRANDSTÄTTER, Innsbruck: Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen auf dem Heiztisch-Mikroskop werden auf zweierlei Weise durchgeführt: Im Objektträger-Deckglaspräparat oder im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen. Erstere ist vorzuziehen; die Flüchtigkeit vieler Stoffe mit großer Moldepression, wie Campher, zwingt jedoch zu letzterer. Perylen, Exalton, Camphen, Bornylechlorid erlauben die Bestimmung unter dem Deckglas. Bei Bestimmungen im Kapillarröhrchen wird die verschlossene Kapillare in einen gefensterten Metallblock eingeführt und unter dem Mikroskop das Verschwinden der letzten Kristallreste und die spontane Kristallisation beobachtet. Bei den meisten der nach Rast verwendeten Lösungsmittel läßt sich polarisiertes Licht nicht verwenden. Die Löslichkeit der fraglichen Substanz im Lösungsmittel wird mit Hilfe eines Kontaktpräparates festgestellt. Die Schmelze der Substanz wird mit der Schmelze des Lösungsmittels unter dem Deckglas in Berührung gebracht: Streifen entkettischer Schmelze zeigen Mischbarkeit, flüssige Schicht Nichtmischbarkeit an.

G. GORBACH, Graz: Zur quantitativen Mikrobestimmung von Aminosäuren in Eiweißkörpern.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Aminosäuren der Eiweißkörper sind Schnellmethoden entwickelt worden. Unter Verwendung einer universell anwendbaren Mikromethodik ist es möglich, mit Einwaagen von etwa 300 mg die quantitative Bestimmung von 13 Aminosäuren durchzuführen. Die Genauigkeit der auf titrimetrischen und kolorimetrischen Bestimmungsweisen aufgebauten Methodik beträgt durchschnittlich  $\pm 3$  Fehlerprozente, mit Fehlergrenzen von  $\pm 5\%$ . Die Analyse dauert auf etwa 14 Stunden begrenzt werden. Neue Wege wurden bei der Gesamt- und Aminostickstoffbestimmung beschritten. Der Analysengang zur Bestimmung der einzelnen Aminosäuren besteht in der alkalischen, bzw. sauren Druckhydrolyse, der Abtrennung der basischen Aminosäuren mit Phosphorwolframsäure, die nach Van Slyke in üblicher Weise berechnet werden. Im Filtrat wird durch Adsorption an Aktivkohle die Trennung der aliphatischen Aminosäuren Valin, Leucin und von den aromatischen Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan vorgenommen und im einzelnen kolorimetrisch bestimmt. In einer eigenen Probe des Hydrolysat wird Methionin, Threonin und Cystin bestimmt, während Prolin-Oxyprolin im Filtrat des Phosphorwolfram-Niederschlages ermittelt werden.

H. HILBCK, Köln: Ein neuer Mikroschmelzpunktsapparat.

Der neue Apparat entstand durch Weiterentwicklung des mit thermoelektrischer Messung arbeitenden Apparates von Kofler und Hilbck und unterscheidet sich von diesem und dem bekannten Thermometerapparat von Kofler in erster Linie durch gleichmäßige Beheizung, insbes. durch Verwendung eines flachen Heizkörpers an Stelle der als Schutzdeckel dienenden Glasplatte. Dadurch wurde die Verwendung normaler, amtlich geeichter Stabthermometer möglich, deren Angaben wegen des herausragenden Fadens in bekannter Weise korrigiert werden. Aufbau und Handhabung des Apparates sind einfach.

H. HOYER, Leverkusen: Eine Ultramikromethode zur Molekulargewichtsbestimmung schwerflüchtiger Stoffe.

Die neue Methode beruht auf der isothermen Destillation zwischen der Vergleichslösung einer bekannten Substanz und der Lösung der unbekannten Substanz bei gleichem Lösungsmittel. Die benutzte Apparatur gestattet Gleichgewichtseinstellung der Lösungen in der ungewöhnlich kurzen Zeit von rund 30 Minuten. Die Einwaagen betragen 0,4 mg oder weniger, die Genauigkeit liegt bei  $\pm 3\%$ . Als Lösungsmittel kommen leichtflüchtige Stoffe in Betracht wie: Schwefeldioxyd, Methyl-Äthyläther, Butadien, Trimethylamin, Ammoniak, Äthylechlorid und Cyanwasserstoff.

<sup>1)</sup> Wurzschmitt, B., Chemiker-Z. 74, 419–423 [1950].  
<sup>2)</sup> Wurzschmitt, B., Chemiker-Z. 74, 356–360 [1950].

**G. INGRAM**, Maidenhead: *Schnellmikroverbrennungsmethoden für die Bestimmung von Elementen in organischen Verbindungen.*

Vortr. erörtert die Methoden und beschreibt einen neuen, raumsparenden (51×23 cm) und leicht zu bedienenden Verbrennungsapparat, der sich nach Arbeiten von *Belcher, Spooner* und *Ingram* auf die Technik der „leeren Röhre“ gründet und zur raschen Bestimmung von C, H, S und Halogenen geeignet ist. Zum Unterschied von dem bisher gebräuchlichen horizontalen Verbrennungsrohren wird ein aus drei miteinander verschmolzenen Teilen bestehendes Rohr verwendet: 1) ein Horizontalrohr mit seitlichem Ansatz, 2) eine vertikale, mit einem besonders konstruierten Ofen auf 900° geheizte Verbrennungskammer mit doppelter Oberfläche, 3) ein Horizontalrohr mit Silberwolle zur Absorption von S und Halogenen. Die vertikale Verbrennungskammer hat den Zweck, bei der hohen Sauerstoffstrom-Geschwindigkeit (50 cm<sup>3</sup>/min) eine hinreichende Mischung und Berührungsduer der Verbrennungsprodukte mit Sauerstoff zu gewährleisten. Zur Absorption der Stickoxyde dient Mangandioxyd in einem äußeren Absorptionsapparat. Wenn zwei Arbeitskräfte gleichzeitig einen solchen Apparat bedienen, ist es möglich, drei Analysen je Stunde durchzuführen. Ein ähnlicher Apparat wurde für die Bestimmung von Cl, Br und Schwefel konstruiert. Erstere werden in alkalischer Perhydrol-Lösung aufgefangen und nach Neutralisation und Zugabe von Quecksilberoxycyanid-Lösung mit Säure titriert. Die Schwefeloxydationsprodukte werden in einer neutralen Perhydrol-Lösung absorbiert und mit Laugtitriert, vorausgesetzt, daß andere Säuren, wie Salpetersäure vorher durch Abdampfen entfernt worden sind. Jod wird nach der bekannten Methode von *Leipert* bestimmt.

**W. KIRSTEN**, Uppsala: *Einige Arbeiten auf dem Gebiete der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

**Halogenbestimmung:** Die vom Vortr. früher beschriebene Halbmikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom wurde zu einer Mikromethode ausgearbeitet. Hierzu wurde ein neues Absorptionsrohr nach dem Prinzip von *Grote-Krekeler* für 1,3 cm<sup>3</sup> Absorptionslösung konstruiert.

**Stickstoff-Bestimmung:** Ein neues Ultramikroazotometer wird beschrieben, dessen Meßkapillare bei einer Länge von 140 mm ein Fassungsvermögen von 0,2 cm<sup>3</sup> besitzt. Mittels eines Dreieghahnes wird die Meßkapillare von oben bis zur Erweiterung mit Quecksilber gefüllt. Der Stickstoff der Substanz wird in der kegelförmigen Erweiterung zwischen Quecksilber und Kalilauge gesammelt und dann durch Heben der Quecksilbersäule in die Kapillare gezogen.

**Sauerstoff-Bestimmung:** Vortr. schlägt vor, die Innenwand des Reaktionsrohres durch Verkracken einer organischen Substanz mit einer Graphitschicht zu überziehen. Fehler treten leicht bei der Analyse von Substanzen auf, die reduzierbare Metalle enthalten. Das Metall legiert sich leicht mit dem Platinschiffchen und wird beim Ausglühen desselben teilweise in Oxyd verwandelt, welches bei der nächsten Analyse reduziert wird und hohe Werte verursacht. Dieser Fehler kann durch Ausglühen des Schiffchens im Wasserstoff-Strom oft vermieden werden. Bezuglich weiterer Einzelheiten und Abmessungen wird auf die in der Zeitschrift *Mikrochemie* vereinigt mit *Mikrochimica Acta* erscheinende Originalabhandlung verwiesen.

**Schwefel-Bestimmung:** Die vom Vortr. beschriebene neue Methode wurde unter Ausschaltung einiger Fehlerquellen weiterentwickelt und gibt nunmehr bei aschefreien Substanzen ausgezeichnete Resultate. Das Prinzip ist folgendes: Die Substanz wird im Wasserstoff-Strom verbrannt. Die gebildeten Schwefeloxide werden durch Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert, der in 25 proz. Natronlauge aufgefangen und mit einer gemessenen Natriumhypochlorit-Menge im Überschluß versetzt wird. Das unverbrauchte Hypochlorit wird mit Thiosulfat titriert. 1 mg S = 24,96 cm<sup>3</sup> 0,01 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei der Reduktion der Schwefeloxide mit Wasserstoff entsteht auch elementarer Schwefel, was die Anwendung eines Korrekturfaktors erforderlich macht.

**A. KOFLER**, Innsbruck: *Hydrate unter dem Heizmikroskop.*

Bei der mikroskopischen Untersuchung unter dem Heizmikroskop lassen sich in kurzer Zeit nicht nur der Charakter eines Hydrates, sondern auch dessen Konstanten, wie Übergangspunkte, homogene Schmelzpunkte, eutektische Temperaturen rasch ermitteln. Die Untersuchung wird durchgeführt: 1) an freiliegenden Hydratkristallen, 2) an Kontaktpräparaten zwischen der wasserfreien Substanz und Wasser.

**L. KOFLER**, Innsbruck: *Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie.*

Vortr. unterscheidet zwischen Methoden, die Spezialkenntnisse voraussetzen, und solchen, die sich ohne weiteres anwenden oder leicht erlernen lassen. Eine vollständige mikroskopische Charakterisierung einer kristallisierten Substanz ist nur mit Beherrschung der kristallographischen Methoden und mit Erfahrung in der Untersuchung von Kleinkristallen möglich. Der Autor warnt vor der mißbräuchlichen Verwendung kristalloptischer Fachausdrücke, durch die in der mikrochemischen Literatur schon mancherlei Verwirrung hervorgerufen wurde. Das Heizmikroskop ermöglicht, abgesehen von der Bestimmung des Schmelzpunktes kleiner Substanzproben, die Durchführung mancher Untersuchungen, die eine weitgehende Charakterisierung organischer Stoffe und Gemische gestatten.

**I. A. KUCK**, New York: *Mikrochemische Ausbildung für junge Leute mit der Bestimmung für eine Laufbahn in Chemie.*

Vortr. erörtert die Notwendigkeit und Ausgestaltung eines mikrochemischen Kurses für junge Leute vom College-Niveau, wobei die grundlegenden Methoden *Pregls* sowie die beträchtliche Zahl neuer wichtiger Methoden berücksichtigt werden sollten. Der erste Vortragsteil gibt

einen Überblick über die theoretische und praktische Arbeit in einem typisch amerikanischen Kurs für Studenten in der *Preglschen Mikroanalyse*. Der zweite Teil behandelt den Betrieb eines großen mikroanalytischen Industrielaboratoriums für laufende Analysen und Entwicklungsaufgaben.

**A. LACOURT**, Brüssel: *Lehre und Forschung auf dem Gebiet der Mikrochemie an der Universität Brüssel.*

Vortragende schildert eingehend den Entwicklungsgang und die verschiedenen Sparten der Mikrochemie, die zur Gründung eines „Centre“ der Mikrochemie führten, das von den einzelnen Stellen des Landes in mikrochemischen Fragen in Anspruch genommen wird. Insbes. ist es die von *A. Friedrich* entwickelte Technik und außerdem die Methoden der Chromatographie (quantitative Trennung anorganischer Kationen), die in Brüssel gepflegt werden. Schließlich weist sie noch auf den ausbildungsmäßigen Wert der Mikrochemie für den jungen Chemiker hin.

Vortr. behandelt spezieller die anorganische Papierchromatographie zum Zweck der Kationentrennung (*Strain*). Es handelt sich z. B. um Trennungen von Nickel und Kobalt einerseits, Eisen, Aluminium und Titan andererseits. Lösungsmittel war im ersten Fall Aceton mit 1,4% Alkohol und 1% oder etwas mehr Chlorwasserstoffgas, im zweiten Fall ein Gemisch von Amylalkohol und Benzol. Es wurden Einzelheiten gegeben über die Technik der Entwicklung und der Schnittführung. Die Methode hat sich auch im umgekehrten Sinn anwenden lassen, um unvermutete Verunreinigung des zum Eluieren verwendeten Lösungsmittels zu entdecken, z. B. Verunreinigungen von Peroxyd- oder Aldehyd-Charakter im Dioxan.

**R. LEVY**, Paris: *Schnellbestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.*

Nach dem üblichen Aufschluß in der Mikrobombe von *Parr* hat die gravimetrische Bestimmung als Silberhalogenide den Nachteil der schwerfälligen und diffizilen Arbeitsweise und ungünstiger Umrechnungsfaktoren, insbes. bei Jod. Die volumetrische Methode der Argentometrie wird schwierig oder unmöglich wegen der hohen Salzkonzentration. Potentiometrische Argentometrie geht nur im Halbmikromästab, für Cl und Br mit Hilfe einer n/50-Silbernitrat-Lösung und einer Makrobürette. Die hohe Salzkonzentration erlaubt hier nicht, wenn man in der gewöhnlichen Weise verfährt, das Arbeiten im Mikromästab. Außerdem ist die Dauer dieser Methode verhältnismäßig lang.

Vortr. empfiehlt die von ihm benutzte „Methode der orientierten Äquivalenzpotentiale“. Diese erlaubt Bestimmungen im Mikromästab für Cl mit 0,01 n-AgNO<sub>3</sub>, für Br und Jod 0,002 n-AgNO<sub>3</sub> unter Arbeiten mit einer Halbmikrobürette. Für Jod ist auch eine jodometrische Variante möglich.

**H. LIEB** und **W. SCHÖNIGER**, Graz: *Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen.*

Lithiumaluminiumhydrid kann außer für präparative Zwecke mit Erfolg auch für analytische Bestimmungen verwendet werden. Die von *A. Soltys* angegebene Apparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerevitzinoff* ist sehr geeignet, den bei der Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit organischen Substanzen gebildeten Wasserstoff bei Einwaagen von 3–5 mg quantitativ zu bestimmen. Die bisherigen Versuche (aromatische Carbonsäuren, Phenole, Nitrokörper, Amine) lassen die Zuverlässigkeit der Methodik erkennen und weisen auf die Möglichkeit der Unterscheidung isomerer Verbindungen durch ihr Verhalten gegenüber Lithiumaluminiumhydrid hin.

**F. LÜDY-TENGER**, Burgdorf: *Mikrochemie in der praktischen Pharmazie.*

Die vorzügliche Eignung der mikrochemischen Arbeitsweise für die Prüfung von Arzneistoffen und Drogen in Bezug auf Zuverlässigkeit, Einfachheit, Raschheit und Sparsamkeit wird gezeigt. Aus der großen Zahl bekannter Identitätsreaktionen wurde eine Auswahl getroffen und zu einem Vorschlag zur Einführung in das Arzneibuch zusammengestellt.

**A. K. AL MAHDI** und **C. L. WILSON**, Belfast: *Die Trennung metallorganischer Komplexverbindungen.*

Verschiedene Ionentrennungen durch die sog. anorganische Chromatographie an Tonerde und ähnlichem beruhen genau betrachtet eher auf Ionenaustausch als auf richtiger chromatographischer Adsorption. Teils aus diesem Grunde sind theoretisch vollkommen Trennungen mit dieser Methode nicht zu erhalten, da die von den verschiedenen Ionen herrührenden Streifen sich gewöhnlich mehr oder weniger überlagern. Auch die Methode der Verwendung von mit organischen Reagenzien imprägnierten Säulen kann nicht als wahre Chromatographie angesehen werden. Da viele Komplexverbindungen zwischen anorganischen Ionen und organischen Reagenzien sich wie homöopolare Verbindungen verhalten und in organischen Solventien löslich sind, sollte wahre Chromatographie geeigneter Gemische solcher Komplexe möglich sein mit dem Ergebnis von Trennungen, die streng vergleichbar mit den auf organischem Gebiet erreichten sind. Eine Anzahl ausgezeichneten Trennungen solcher Art ist erzielt worden. Die Empfindlichkeit derselben ist hoch und sie unterscheiden sich von den früheren Methoden vor allem dadurch, daß die Streifen entspr. den verschiedenen Metallen vollkommen getrennt sind.

**F. MARTIN, Vitry:** Einige Verbesserungsvorschläge für die selektive Schnellbestimmung organischer (und anorganischer) Halogene auf chemischem Wege.

Vortr. behandelt die Möglichkeiten der Bestimmung von Cl, Br und J im *Parr*-Aufschluß auch bei Gegenwart mehrerer Halogene nebeneinander. Alle Fälle sind lösbar mit einziger Ausnahme des Falles Br + J. Hierfür schlägt er vor, die Summe Br + J zu bestimmen und außerdem J allein. Die Differenz ergibt das Br. Außerdem hat er gefunden, daß das J durch den Aufschluß in der *Parr*-Bombe nicht ausschließlich zu Jodat oxydiert wird, sondern teilweise auch zu Perjodat. Wenn man sich darauf verläßt, daß das J nach dem Aufschluß völlig als Jodat vorliegt, bekommt man aus dem Grunde Überwerte. Diesen Fehler kann man vermeiden, wenn man alles J zunächst zur Jodid-Stufe reduziert und anschließend mit Br wieder auf die Jodat-Stufe hebt.

**F. MARTIN, Vitry:** Mikroschnellbestimmung von Sulfatasche in organischem Material (Bestimmung der Alkalimetalle).

Vortr. verascht nicht wie gewöhnlich im Pt-Tiegel unter Zugabe von  $H_2SO_4$ , sondern im Platinenschiffchen im  $SO_2$ -haltigen Sauerstoff-Strom. Die angegebene Apparatur ist sehr einfach, arbeitet halbautomatisch und eignet sich für Serienbestimmungen.

**M. MARZADRO, Rom:** Die Mikrobestimmung des cyclischen Stickstoffes.

Es wird eine Modifikation der Mikro-Kjeldahlbestimmung beschrieben, die es ermöglicht, nur den nicht cyclischen Stickstoff der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolin-Verbindungen zu bestimmen. Der Einfluß von Substituenten in verschiedener Stellung des cyclischen Ringes auf die Anwendbarkeit des Verfahrens wird an zahlreichen Beispielen untersucht. Durch die gleichzeitige Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Dumas, wobei die Modifikation nach Zimmerman mit Erfolg verwendet wurde, kann der cyclische Stickstoff von Pyridin-, Chinolin und Isochinolin-Verbindungen durch Differenz berechnet werden.

**G. MILAZZO und L. PAOLONI, Rom:** Die Verwendung des o-Dianisidins als Redox-Indikator in der Mikroanalyse.

Dieser Indikator hat bisher die breite Verwendung, die er wohl zu verdienen scheint, nicht gefunden. Die vorläufigen in dieser Mitteilung gesammelten Ergebnisse weisen darauf hin, daß das o-Dianisidin wegen seines günstig gelegenen Umschlagpotentials, wegen des  $p_H$ -Bereiches, innerhalb dessen es aktiv ist, und wegen anderer Eigenschaften ein sehr guter, sehr empfindlicher und genügend umkehrbarer Redoxindikator ist. Es werden Beispiele von mit gutem Erfolg durchgeföhrten Bestimmungen angegeben.

**R. S. PEREIRA, Sao-Paulo:** Eine kolorimetrische Methode für die Bestimmung der Oxalsäure.

Eine Methode für die quantitative Bestimmung von Oxalsäure, beruhend auf *Eegriewes* Farbnachweis für Glykolsäure, wobei Oxalsäure-Mengen herunter bis auf etwa  $2\gamma$  bestimmt werden können, wird gezeigt. Das Prinzip der Methode ist die Reduktion der Oxalsäure zu Glykolsäure durch naszierenden Wasserstoff aus Magnesium-Pulver und verdünnter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit einer Lösung von 2,7-Dioxynaphthalin in konz.  $H_2SO_4$  kondensiert sich der von der Glykolsäure abgespaltene Formaldehyd mit dem Reagens unter Bildung von Tetraoxydinaphthylmethan und letzteres wird durch atmosphärischen Sauerstoff zu einem tief gefärbten Farbstoff oxydiert. Vortr. fand, daß diese Farbreaktion leicht zu einem reproduzierbaren und verlässlichen Verfahren ausgebaut werden konnte, so daß eine Untersuchung der die Farbentwicklung beeinflussenden Faktoren gemacht wurde, die dann zu der angegebenen allgem. Methodik führte. Die Farbe ist sehr stabil und folgt dem *Lambert-Beerschen* Gesetz.

**W. Ruzicza, Wien:** Zur Mikrobestimmung der Jodzahl.

Vortr. gibt einen umfassenden Überblick über die verschiedenen Bestimmungen der Jodzahl und beschreibt seine 1935 ausgearbeitete Mikrobestimmung. Die Substanzeinwaage (5–10 mg) erfolgt in Glaskapillaren bestimmter Abmessung, die dann in  $50\text{ cm}^3$ -Glasstöpselflaschen verbracht werden. Gelöst wird mit  $1\text{ cm}^3$  abs. Alkohol, Aceton, Äther-Aceton, Amylalkohol + abs. Alkohol. Nur bei Lösen von unverseiften Fetten in abs. Alkohol ist schwaches Erwärmen am Wasserbad nötig. Hierauf werden  $2\text{ cm}^3$  n/5 alkohol. Jod-Lösung und  $20\text{ cm}^3$  dest. Wasser zugesetzt und nach 5 min mit n/20  $Na_2S_2O_3$  aus einer  $10\text{ cm}^3$  Mikrobürette zurücktitriert. Zur Kontrolle kann eine jodometrische Säurebestimmung folgen. Vortr. hat nach dieser Methode bei verschiedenen Ölen und Fetten mit der Makromethode sehr gut übereinstimmende Werte erhalten. G. Gorbach hat 1944 auch die sehr bewährte Jodzahlbestimmungsmethode von H. P. Kaufmann in die Mikroanalyse eingeführt unter Verwendung von Einwaagen bis herunter auf 1 mg.

**M. Sobotka, Graz:** Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten.

Vortragende kommt bei der Betrachtung der Entwicklung der Mikrochemie seit der Jahrhundertwende zur Feststellung, daß zwei Teilgebiete hinter der allgem. und breiten Entfaltung mikrochemischer Methodik zurückgeblieben sind: Die präparative Mikrotechnik und die physikalisch-chemischen Arbeitsweisen. Was die erstere betrifft, haben H. Lieb und W. Schöniger in den letzten Jahren planmäßig Apparate und Arbeitsweisen zur Darstellung von etwa 100 Präparaten in mikro ausgearbeitet und die Ergebnisse in einem Lehrbuch zusammengefaßt, das als

Grundlage für ein modernes organisches Praktikum dienen soll. In gleicher Weise haben unabhängig voneinander H. K. Abler und M. Sobotka begonnen, vorhandene Methoden zur Bestimmung physikalischer Kennzahlen zu studieren, neue Lösungen zu finden und eine Zusammenfassung zu leisten. So wird berichtet über Verfahrensweisen zur Bestimmung der Dichte, der Oberflächenspannung, der Koeffizienten der inneren Reibung, des Schmelz- und Siedepunktes, der Dampfdruckkurve, der kritischen Temperatur und Verbrennungswärme. Das Problem der Mikromethodik zur Messung physikalischer Kenngrößen wird zur Diskussion gestellt.

**J. Sternberg, J. Colas und T. Kahn, Paris:** Halbmikrobestimmung einiger Milchbestandteile durch chromatographische Trennung.

Vortr. beschreiben eine Anwendung der Chromatographie auf die Analyse von Milch. Die verdünnte Milch wird durch eine Säule von  $Al_2O_3 +$  Sand geschickt und mit Wasser und verschiedenen Lösungsmitteln ausgewaschen, wobei auf das  $pH$  zu achten ist. Es werden erfaßt: Die Zucker, die Chloride, Protein- und Nichtproteinstickstoff und die Phosphate.

**R. Stöhr und F. Scheibl, Innsbruck:** Kolorimetrische Bestimmung der Pikrinsäure in Pikraten organischer Basen.

Vortr. bestimmen Pikrinsäure in Pikraten nach einem kolorimetrischen Verfahren, wobei sie die Pikrinsäure mit einem Überschuß von Glukose in alkalischer Lösung zu Pikrinsäure reduzieren. (Die Reaktion ist die des Verfahrens von *Benedict* zur Blutzuckerbestimmung unter Umkehrung der Konzentrationsverhältnisse.) Infolge des Glukoseüberschusses entsteht jedoch nicht lediglich Pikrinsäure, sondern es wird z. T. noch eine zweite Nitro-Gruppe reduziert zu Diaminonitrophenol. Infolgedessen ist die Aufstellung einer empirischen Eichkurve unter genau festgelegten Versuchsbedingungen notwendig. Als Vergleichslösung benutzen sie eine Pikrinsäure-Lösung bestimmter Zusammensetzung.

**J. Unterzacher, Leverkusen:** Über die elementaranalytische Bestimmung des Sauerstoffes, eine daraus entwickelte CH-Bestimmung und eine neue Ausführungsform der N-Dumasmethode für schwerverbrennliche Substanzen<sup>1)</sup>.

Es wird ein Überblick über die Erfahrungen aus der Praxis der vom Vortr. beschriebenen blindwertfreien jodometrischen Mikrosauerstoffbestimmung im org. analyt. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen gegeben. Prinzip der Methode und Apparatur werden an Hand einer Skizze erläutert. Die Apparatur gestattet die Ausführung von Halbmikro-, Mikro- und Spurenbestimmungen.  $1\text{ mg O} = 7,50\text{ cm}^3 0,02\text{ n-Na}_2S_2O_3$ . Auch Ultramikrobestimmungen mit Einwaagen von  $0,3\text{ mg}$  sind möglich, wobei mit  $0,01\text{ n-Na}_2S_2O_3$  titriert wird. Eine Analyse in der Serie dauert 30 Minuten. Der Anwendungsbereich wird angegeben. Die Fehlergrenzen betragen bei der Bestimmung von Konstitutionssauerstoff  $\pm 0,2\%$  relat. U-Fehler, bei Spurenbestimmungen  $\pm 2\%$  relat. X-Fehler. Die Anwesenheit von Fluor und Phosphor stört. Völlige Blindwertfreiheit der Apparatur, erkennbar an dem praktischen Ausfall der Jodstärkereaktion im Blindversuch erübriggt einen Abzug vom Resultat und wird daher als strikte Voraussetzung für den Arbeits-einsatz betrachtet. Die Fehlerquellen, welche Blindwerte verursachen können, werden einzeln erörtert. Es sind folgende: 1) Verwendung von Reagenzien unzulänglicher Reinheit, 2) Inkonstanz der Temperatur des Kohlekontakte, 3) Gebrauch ungenügend gereinigter oder an der inneren Oberfläche beschädigter Reaktionsrohre.

Das neue auf der Sauerstoff-Bestimmung beruhende CH-Verfahren arbeitet folgendermaßen: Die Substanz wird im Luftstrom über Kupferoxyd verbrannt. Der mit den Verbrennungsprodukten Wasser und Kohlendioxyd mitgeführte überschüssige Sauerstoff wird durch erhitztes Kupfer quantitativ aus dem Gasstrom entfernt. Dieser wird dann zwecks Absorption des Wassers über entwässertes Bariumchlorid geleitet, während das Kohlendioxyd nach dem Prinzip der Sauerstoff-Bestimmung über dem Kohlekontakt zu Kohlenoxyd reduziert, mit Jodpentoxyd umgesetzt und über das Jod maßanalytisch bestimmt wird. Hierdurch wird das im Bariumchlorid absorbierte Wasser durch Erhitzen ausgetrieben und in derselben Weise wie vorher das Kohlendioxyd in CO umgesetzt und als solches jodometrisch bestimmt. Durch die günstigen Umrechnungsfaktoren:

$$1\text{ mg C} = 19,98\text{ ccm }0,02\text{ n-Na}_2S_2O_3$$
$$1\text{ mg H} = 59,32\text{ ccm }0,02\text{ n-Na}_2S_2O_3$$

läßt sich für Kohlenstoff und insbes. für Wasserstoff eine höhere Genauigkeit als bisher erreichen. Auch Ultramikrobestimmungen von C + H mit Einwaagen von  $0,1$ – $0,3\text{ mg}$  unter Verwendung von  $0,01\text{ n-Na}_2S_2O_3$  ergeben noch brauchbare Analysenzahlen.

Bei der neuen Ausführungsform der Mikro-Dumasmethode für schwerverbrennliche Substanzen wird die in einem Platinenschiffchen eingewogene Substanz in einem feuchten Kohlendioxydsauerstoffstrom über Kupferoxyd verbrannt, wobei der überschüssige Sauerstoff durch erhitztes Kupfer ( $500^\circ C$ ) am Rohrende aus dem Gasstrom quantitativ entfernt wird. In jedem Augenblick der Analyse steht für die Verbrennung schwerverbrennbarer stickstoff-haltiger Substanzreste freier Sauerstoff zur Verfügung. Hierdurch erübrigst sich der sonst nach jeder Analyse nötige Wechsel der Rohrfüllung, so daß das Verbrennungsrohr ohne Unterbrechung angeheizt und alle Teile der Apparatur einschließlich Azotometer dauernd miteinander verbunden bleiben. Zur Erzeugung des

<sup>1)</sup> Vgl. Chem.-Ing.-Technik 22, 128 [1950].

Kohlendioxyd-Sauerstoffstromes wird Kohlendioxyd aus Trockeneis durch eine Flasche mit 30 proz. Perhydrol geleitet.

Die Substanzverbrennung erfolgt bei allen drei Verfahren automatisch durch einen mit Synchronmotor fortbewegten Gasbrenner.

*H. WAGNER*, Wien: *Überblick über einige Arbeitsmethoden der organischen Elementaranalyse.*

Die Bestimmung von Halogen und Schwefel erfolgt in Anlehnung an die *Preglsche Spiralrohrmethode* in elektrisch beheizten Quarzverbrennungsrohren mit Automatik. Als Kontakt dient Quarzwolle. Die Verbrennungsprodukte werden in verdünnter Perhydrol-Lösung absorbiert und das Halogen-Ion mit Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator argentometrisch titriert. Jod wird in derselben Apparatur nach *Leipert* bestimmt. Bei stickstoff-freien Substanzen wird der Schwefel durch acidimetrische Titration der gebildeten Schwefelsäure bestimmt; bei stickstoff-haltiger Substanz wird die freie Schwefelsäure mit einem gemessenen Überschuß bekannter Bariumchlorid-Lösung gefällt, die hierbei in Freiheit gesetzte Salzsäure am Wasserbad weggedampft und die Chlor-Ionen des überschüssigen Bariumchlorides argentometrisch titriert. Für die CH-Bestimmung wird eine modifizierte *Preglsche Apparatur* mit elektrischen Öfen und Automatik verwendet, bei der sämtliche Verbindungen mit Normalschliffen hergestellt sind. Bleisuperoxyd findet die Verwendung bei Stickstoff enthaltenden Substanzen, wofür ein leicht auswechselbares Ansatzstück zur Aufnahme derselben eingebaut wird.

*H. WALDMANN*, Basel: *Die Bestimmung der Vitamine als mikrochemische Aufgabe.*

Vortr. weist darauf hin, daß Vitamine, welche ursprünglich nur biologisch erfaßt werden konnten, u. U. durch chemische oder physiko-chemische Methoden (insbes. kolorimetrische und fluorometrische) bestimmt werden können. Letztere Methoden sind selbstverständlich in Bezug auf Zeit und Arbeitsaufwand weit überlegen, jedoch häufig nicht spezifisch, indem sie z. B. bei Gruppenreaktionen alle der betreffenden Stoffklasse angehörenden sonstigen Stoffe miterfassen.

*P. E. WENGER*, Genf: *Die Rolle der Mikrochemie auf den neuen Gebieten der analytischen Chemie.*

Vortr., gestützt auf eine 40-jährige allgemeine Lehrtätigkeit, welche verschiedene Gebiete umfaßt, entwickelt seine persönlichen Ansichten über die Entwicklung der analyt. Chemie, der er selber den größten Teil seiner Laufbahn geweiht hat. Nach umfangreichen historischen Reminiszenzen stellt er die Verdienste *F. Pregl* und *F. Emichs* heraus und kommt bei der Erwähnung der verschiedenen Methoden, die in den Laboratorien für analytische Chemie und Mikrochemie der Universität Genf benutzt werden, auch auf die automatische Gravimetrie von *Duval*. Er schlägt die Koordination der Arbeiten unter Führung der „Section de Chimie analytique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée“ vor.

[VB 231]

## Deutsche physikalische Gesellschaften

11. bis 15. Oktober 1950, Bad Nauheim

Am 13. Oktober 1950 wurde mit der Annahme der Satzungen durch die Mitgliederversammlung der *Verband deutscher physikalischer Gesellschaften e.V.* gegründet. Im § 2 der Satzungen heißt es:

„Der Verband soll der Förderung und Verbreitung sowie der Freiheit der reinen und angewandten physikalischen Wissenschaft dienen, die deutschen Physiker einander näherbringen und deren Gesamtheit nach außen vertreten. Er knüpft an die Tradition der auf das Jahr 1845 zurückgehenden „Deutschen Physikalischen Gesellschaft“ und der im Jahre 1919 gegründeten „Deutschen Gesellschaft für technische Physik“ an. Seine Zwecke sucht er zu erreichen durch:

- literarische Tätigkeit, unter anderem durch Mitwirkung an der Herausgabe physikalischer Zeitschriften,
- Versammlungen, wissenschaftliche Sitzungen u. öffentliche Vorträge,
- Anteilnahme an Fragen der Ausbildung der künftigen Physiker in Schule und Hochschule,
- Einsetzen von Fachausschüssen für Einzelgebiete der reinen und angewandten Physik nach Bedarf.

Auf Vorschlag der Vorsitzenden der gründenden Gesellschaften wurde mit großer Mehrheit zum ersten Vorsitzenden Geheimrat Prof. Dr. Dr. h. c. *J. Zenneck*, zum stellvertretenden Vorsitzenden Prof. *M. v. Laue* gewählt. In einem Referat über die Rechtsnachfolge der „Deutschen Physikalischen Gesellschaft“ und der „Deutschen Gesellschaft für technische Physik“ empfahl Prof. *Ramsauer*, nur die Rechtsnachfolge der „Deutschen Physikalischen Gesellschaft“ anzustreben. Ein Beschluß wurde noch nicht gefaßt. Im Rahmen der Verleihung der *Planck-Medaille* an Prof. *P. Debye*-Ithaca (USA) hielt Geheimrat Prof. Dr. *A. Sommerfeld* den Festvortrag über „*P. Debyes* quantenmechanische Arbeiten“. Die Übermittlung erfolgte durch Herrn Prof. *J. E. Mayer*-Chicago (USA). Die Verleihung wurde Herrn Prof. *Debye* durch einen persönlichen Brief mitgeteilt.

*E. DAVID*, Hamburg: *Kontinuierliche Isotopen trennung.*

Für den Bau einer kontinuierlich arbeitenden Trennrohranlage wurden die günstigsten Bedingungen unter bes. Berücksichtigung der wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit ermittelt. Bei kontinuierlichem Betrieb tritt an die Stelle des üblichen zylindrischen Trennrohres ein Trennrohr mit doppeltkonischer Form. Die Speisung erfolgt in der Mitte, die Entnahme des reinen Isotopes bzw. des Abfallgases an den Enden. Der Grad der Verjüngung ist von geringem Einfluß auf die

Trennleistung. Zirkulation und durchströmendes Gas überlagern sich zu einer resultierenden Strömung, die der im zylindrischen Rohr ähnlich ist. Nur bei kleinem Durchsatz ist er nicht mehr der vierten Potenz des Radius proportional. Aus wirtschaftlichen Gründen ist ein größerer Durchsatz zu fordern. Weiterhin wurde die Heizleistung in Abhängigkeit vom Trennungsgrad, dem Radienverhältnis und der Temperatur untersucht. Die Überlagerung dieser Funktionen ergibt ein Gebiet minimalen Leistungsaufwandes, das für Methan tabellarisch in Abhängigkeit von Radienverhältnis und Temperatur angegeben wurde. Bei nicht zu kleinem Durchsatz ist der Leistungsbedarf vom Druck unabhängig. Liegen qualitativ ähnliche Verhältnisse vor, z. B. Abtrennung eines anfangs in kleinem Prozentsatz vorhandenen schweren Isotops, so kann die gleiche Apparatur für verschiedene Gase verwendet werden, indem man den Druck dem verwendeten Gase anpaßt.

*E. SCHOPPER*, B. SCHUMACHER, D. KNAPP, Stuttgart und Weissenau: *Dichte- und Temperaturmessung von Gasen durch Korpuskularabsorption* (vorgetr. von *E. Schopper*).

Die Verwendung der üblichen Thermometer in Gasen geringer Dichte (bes. Temperaturmessungen in der Atmosphäre) ist wegen des geringen Wärmeaustausches unbefriedigend. Statt einer Temperaturmessung wird eine Druck- und eine Dichtemessung vorgeschlagen. Die Dichte wird durch die Absorption von Korpuskularstrahlen bestimmt. Hierzu mißt man entweder in einer geschlossenen Ionisationskammer (d. h. der Druck in der Kammer bleibt konstant) die Restreichweite oder in einer offenen Ionisationskammer den Anfangsteil einer  $\alpha$ -Teilchenbahn. Während das erste System beliebig schnell registriert und keiner Ventilation bedarf, muß beim zweiten einerseits erst der Druckausgleich abgewartet werden, andererseits darf aber kein so starker Luftstrom auftreten, daß die durch den  $\alpha$ -Strahl gebildeten Ionen abgetrieben werden können. Die Meßgenauigkeit ist mit dem zweiten System wesentlich größer. Zum Nachweis des Ionenstroms dient ein gegengekoppelter Gleichstromverstärker mit einer Elektrometerröhre als Eingang. Da bei  $\alpha$ -Strahlen nur eine geringe Reichweite eintritt, ist es zur Messung geringerer Dichten zweckmäßiger, sehr weiche Elektronenstrahlen zu verwenden. Es wurde eine Anordnung gebaut, die auch das Dichtefeld von Strömungen in sehr verdünnten Gasen abzutasten gestattet. Ein elektronenoptisch gebündelter Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von 0,05 mm und einer Stromstärke von  $10^{-7}$  Amp. trat durch enge Blenden, durch die ein Arbeiten ohne *Lenard*-Fenster gestattet war, in einen Gasraum. Zum Nachweis diente ein Auffänger, der auf Nullpotential gehalten wurde. Gemessen wurde der Kompensationsstrom. Der Elektronenstrahl war magnetisch führbar. Zunächst wurde die „Schattenwirkung“ einer engen Düse untersucht. In 1 mm Abstand war kein Einfluß der Düse mehr nachweisbar. Wurde nun bei einem Druck von 30 mm Hg im Beobachtungsraum ein Luftstrahl von 100 mm Hg durch die Düse geblasen, so war schon 2 mm hinter der Düse der Luftstrahl vollkommen diffus. Wie dieses Beispiel zeigt, ist die Methode geeignet, das Strömungsfeld um ein Thermometer bei geringen Drucken auszumessen. Bei weiterer Vervollkommenung müßte es möglich sein, auch noch empfindlichere Messungen auszuführen, wie z. B. die Gasabgabe heißer Körper oder die Unterscheidung von Wasserstoff und Luft.

*G. SCHMITZ*, Troisdorf: *Zum Lichtbogen im schwerefreien Raum.*

Wird der Auftrieb und damit die Konvektion des frei brennenden Lichtbogens dadurch ausgeschaltet, daß der Bogen in einem Fallkasten brennt, so wird die Bogenspannung um den Faktor 2-3 verkleinert und die Bogensäule zu einem Ellipsoid verbreitert. Bleibt jedoch die Stromstärke kleiner als 4 Amp., so ist auch der schwerefreie Bogen säulenförmig (Steenbeck 1937). Diese Erscheinungen lassen sich durch die Integration der Differentialgleichung des elektrodenstabilisierten Lichtbogens theoretisch herleiten. Diese ist hier anzuwenden, weil die Abgrenzung der Bogensäule durch Konvektion fortfällt. Die Rechnung ergibt für die Temperatur- und Leuchtdichteverteilung die beobachtete Ellipsoidform. Außerdem konnte rein analytisch bestätigt werden, daß bei geringen Stromstärken im Innern des Bogens kein Unterschied zwischen dem wand- und elektrodenstabilisierten Bogen besteht.

*J. EULER*, Braunschweig: *Über das Zischen des Kohlebogens.*

Im positiven Krater des Graphitlichtbogens treten neben einer Gravulation von  $2/100$  Millimeter Höhenunterschied dunkle Flecken auf, die durch Löcher von einer Tiefe bis zu einem halben Millimeter hervorgerufen werden. Diese Löcher werden nur unwesentlich vom Strom getroffen und erlauben daher, die Temperatur der Anode als Funktion des Abstandes von der strahlenden Anodenfläche pyrometrisch zu bestimmen. Die Temperaturverteilung zeigt bei  $3700^{\circ}$  C einen Knick, der auf einen Sprung im Wärmeleitvermögen des Graphits zurückgeführt werden muß. Nimmt die Belastung des Bogens zu, so wird der Temperaturabfall in der Anode zunächst noch steiler. Die Dicke der schlecht wärmeleitenden Schicht steigt dabei auf  $7/100$  mm an, bis beim Einsatzpunkt des Zischens die Schicht zerstört und der Temperaturabfall wieder flacher wird. Diese Erscheinungen können durch eine Lockerung des Gefüges der positiven Säule oder einen Umwandlungspunkt des Graphits erklärt werden. Die Bildung einer Flüssigkeitsschicht ist unwahrscheinlich. Eine Entscheidung ist noch nicht möglich, da für die Schmelzwärme des Graphits nur unsichere Werte aus Abbrandmessungen bekannt sind. Die Beeinflussung der Temperaturverteilung durch Sublimation scheint ausgeschlossen, weil der Sublimationspunkt des Graphits bei  $4600^{\circ}$  C liegt, während im positiven Krater des Lichtbogens noch keine Temperaturen von mehr als  $4000^{\circ}$  C gemessen worden sind. Die einzige Möglichkeit, diese Diskrepanz zu beseitigen, scheint die Annahme zu sein, daß sich bei höheren Temperaturen eine andere Modifikation des Graphits bildet.