

bewährt. Die Zahl der Windungen des Aluminiumdrahtes läßt sofort erkennen, ob man das 10, 20 oder 50 mg-Gewicht aufgelegt hat. Für die Benutzung eines solchen Gewichtsatzes beachte man folgende Regeln:

1. Bei Beträgen über 4 ist in jeder Dekade stets das Viererstück zu benutzen (also 5 nicht durch $3 + 2$, sondern durch $4 + 1$ zusammensetzen).

2. Es sind stets möglichst wenige Gewichtstücke zu benutzen (also 7 nicht durch $4 + 2 + 1$, sondern durch $4 + 3$ zusammensetzen).

F. SARTORIUS⁴ schlägt eine Stückelung von 5, 3, 2, 1 vor. Für diese Art Stückelung, die auch wir zunächst erwogen haben, spricht der Umstand, daß man für die Darstellung der Gewichte 1 bis 9 insgesamt nur 15 Stücke und nur einmal 3 Stücke benötigt (nämlich für $9 = 5 + 3 + 1$), während man bei der Stückelung 4, 3, 2, 1 nach FELGENTRÄGER 16 Stücke und zweimal je 3 Stücke braucht. In dieser Hinsicht wäre eine Stückelung 6, 3, 2, 1 noch günstiger, weil man dann nur 14 Stücke für die Darstellung von 1 bis 9 und in keinem Fall drei Gewichte gleichzeitig aufzulegen braucht. Gegen diesen und den Vorschlag von SARTORIUS sind die Einwände FELGENTRÄGER's zu erheben, daß der Gewichtsatz aus Dekaden bestehe und insbesondere „daß jede Dekade in sich bestimmbar sein soll, d. h. es sollen zwischen den Stücken der Dekade so viele Wägungen möglich sein, daß man unter Zuhilfenahme einer „Anschlußwägung“, die zur Bestimmung von Absolutgewichten unumgänglich ist, die Fehler der Stücke einfach berechnen kann.“ Diesen Bedingungen entspricht nur die Aufteilung nach FELGENTRÄGER. Die Wägung, bei der die Summe $(1 + 2 + 3 + 4)$ g mit dem geeichten 10-g-Stück verglichen wird, heißt „Anschlußwägung“; sie vermittelt die Beziehung zum Grammsystem.

Obschon diese Bedingungen bei jedem Gewichtsatz erfüllt sein sollen, so werden die Mängel der alten Einteilung doch erst beim Gewichtsatz für die mikrochemische Waage so störend, daß die Forderungen FELGENTRÄGER's unbedingt berücksichtigt werden müssen. Der Mikroanalytiker erspart sich viel Zeit, Mühe und

⁴ Ztschr. analyt. Chem. **91**, 344 (1933).

Ärger, wenn er einen Gewichtsatz benützt, der den vorher aufgestellten Forderungen entspricht. Die Erzeuger von mikrochemischen Waagen und Gewichtsätzen werden gewiß bereit sein, über Wunsch Gewichtsätze mit der Stückelung nach FELGENTRÄGER zu liefern⁵.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Das Glaswerk SCHOTT & Gen., Jena, hat uns in neuester Zeit zu Versuchszwecken **Verbrennungsrohre** zur Verfügung gestellt, in welche vor dem Schnabel, zur Bremsung des Gasstro-

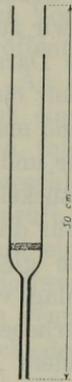


Abb. 1. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

mes, eine Glasfrittenplatte eingeschmolzen ist. Dadurch erspart man sich das Anbringen des sogenannten „Bremspfropfes“ aus Asbest, dessen richtige Herstellung immerhin etwas Aufmerksamkeit erfordert. Von den uns zur Verfügung gestellten Verbrennungsrohren mit Frittenplatten verschiedener Korngröße zeigte das Rohr mit der Bezeichnung „S 1“ die gewünschte Durchlässigkeit (Abb. 1).

Bei einiger Übung in der Bestimmung läßt sich die Gasstromgeschwindigkeit ohne weiteres auf 5—6 ccm pro Minute steigern,

⁵ Die Firmen W. KUHLMANN, Hamburg, STARKE u. KAMMERER A. G., Wien, SARTORIUS-WERKE, Göttingen, liefern über Wunsch Gewichtssätze mit der Unterteilung nach FELGENTRÄGER. Die SARTORIUS-WERKE bringen schon seit längerer Zeit Gewichtssätze mit der Unterteilung 5, 3, 2, 1 in den Handel.

ohne das Ergebnis zu gefährden. Vom Anfänger soll jedoch die Geschwindigkeit von 4—5 cm/Minute beibehalten werden, weil er sonst mit den Wägezeiten schwer zurecht kommt.

An Stelle des für Gasheizung gebauten Langbrenners hat sich, so wie in vielen anderen Laboratorien, ein elektrischer Langbrenner einfachster Konstruktion am besten bewährt⁶. Die Hohlgranate und insbesondere der bewegliche Brenner für das Verdampfen der Substanz wird vorteilhaft mit Gas betrieben, was ebenfalls mit den Erfahrungen anderer Laboratorien übereinstimmt. Auch W. FÜNER⁷, der einen elektrischen Ofen konstruiert hat, bei dem er die Hohlgranate durch einen massiven Metallblock mit elektrischer Heizung ersetzt hat, bedient sich eines Gasbrenners für das Verdampfen der Substanz.

Die Hohlgranate nach SCHÖBEL aus Duranglas des Glaswerkes SCHOTT & Gen., Jena, ist in unserem Laboratorium jetzt ausschließlich in Gebrauch⁸. Eine davon weist schon eine Lebensdauer von etwa fünf Jahren auf. Sie läßt sich gefahrlos rasch mit dem beweglichen Brenner anheizen, wenn sie in einem Aluminium-Block entsprechend montiert ist. Der bei der ersten Form noch angebrachte teure Normschliff am Ansatz des Steigrohres hat sich als überflüssig erwiesen, weil die Reinigung auch so möglich ist und weil der Schliff bald festsitzt⁹. Statt der von PREGL angegebenen kleinen Asbestscheibchen am Schnabel des Verbrennungsrohres verwenden wir eine große Scheibe von etwa 10 cm Durchmesser und 4 mm Stärke, um dadurch auch die Wärmestrahlung zum Chlorcalciumrohr abzuhalten.

Bezüglich der Absorptionsapparate und der Beschaffenheit ihrer Kapillaren verweisen wir auf unsere frühere Mitteilung in dieser Zeitschrift¹⁰.

Seit einer Reihe von Jahren verwenden mir mit bestem Erfolg zur Absorption des Wassers „Anhydron“, das ist wasserfreies Magnesiumperchlorat, oder das von der Firma MERCK gelieferte, gleich brauchbare Trihydrat des Magnesiumperchlor-

⁶ Zu beziehen bei P. HAACK, Wien IX.

⁷ Mikrochemie 10, 66 (1931).

⁸ Mikrochemie 14, 263 (1933).

⁹ Mikrochemie 19, 164 (1936).

¹⁰ Mikrochemie 20, 59 (1936).

rats und für die Absorption des Kohlendioxyds „Ascarite“ oder den von der Firma MERCK gelieferten Natronasbest. Die Vorteile dieser Absorptionsmittel gegenüber Calciumchlorid und Natronkalk sind überall anerkannt. Die Erfahrungen anderer Laboratorien, daß bei Verwendung von Anhydrone als Trockenmittel der Wasserwert der ersten Analyse oft zu niedrig ist, können wir bestätigen. Durch Verbrennen einiger Milligramm Substanz vor der eigentlichen Analyse läßt sich dieser Fehler vermeiden.

Stickstoffbestimmung.

a) Nach DUMAS-PREGL: Bei unsauberem Arbeiten kommt es gelegentlich vor, daß infolge Verspritzens der 50%igen Kalilauge das Kupferoxyd durch Spuren von Lauge verunreinigt wird, ohne daß am Kupferoxyd etwas davon bemerkbar wäre. Diese Verunreinigung ist dann die Ursache von Fehlbestimmungen infolge Bildung von Nitrat aus den Stickoxyden und den Spuren von beigemengtem Kaliumkarbonat. Man regeneriert das Kupferoxyd in solchen Fällen durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure und sorgfältiges Waschen mit Wasser.

Als Schmiermittel für den Hahn am Azotometer verwenden wir jetzt mit bestem Erfolg Vaseline, das einen Zusatz von 15% kolloidalem Graphit enthält¹¹. Das Einwachsen des Hahnes wird dadurch weitgehend verhindert.

b) Nach KJELDAHL-PREGL: Bei der Destillationsvorrichtung nach PARNAS-WAGNER ist das Dampfeinleitungsrohr des Sammelgefäßes zweckmäßig mit diesem zu einem Stück verschmolzen, wodurch man sich einen Gummistopfen erspart, der infolge der Einwirkung des Wasserdampfes oft ersetzt werden mußte. Ferner hat sich gezeigt, daß das Kühlrohr statt aus Silber oder Quarz auch aus Jenaer Geräteglas hergestellt sein kann, da diese Glassorte nach unseren, sowie nach den Beobachtungen A. FRIEDRICH's (Wien) keine praktisch in Betracht kommenden Mengen Alkali an das Destillat abgibt. Diese Beobachtungen stehen nicht etwa in Widerspruch zu den Erfahrungen, die seinerzeit

¹¹ Zu beziehen bei P. HAACK (Wien IX.) unter dem Namen „Graphit-Vaseline“.

PREGL mit gläsernen Kühlrohren gemacht hat; denn damals wurde hierfür Jenaer Kaliglas verwendet, das jetzt nicht mehr erzeugt wird. Dieses gab jedoch, trotz seiner sonstigen guten Qualität, etwas Alkali ab, weshalb es für die Mikrodestillationsapparate als Kühlrohr unbrauchbar war. Das gläserne Kühlrohr ermöglicht nun auch die direkte Verbindung mit dem Destillationskölbchen durch Anschmelzen an das Dampfableitungsrohr, wodurch die empfindlichste Schlauchverbindung wegfällt, die oft zu Fehlern

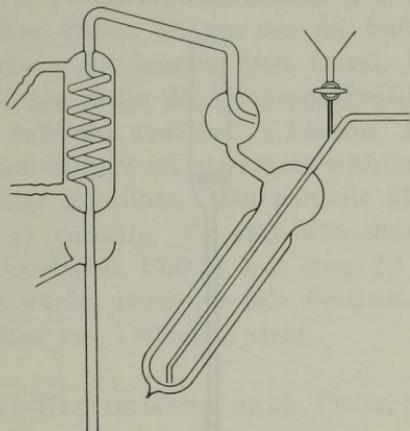


Abb. 2. $\frac{1}{6}$ nat. Größe.

Anlaß gegeben hat. Ferner kann der Einfülltrichter, mit einem Glashahn versehen, direkt an das Destillationskölbchen angeschmolzen sein. Somit bilden jetzt Destillationskölbchen, Einfülltrichter und Kühler ein Stück ohne Kautschukverbindung. Die spiralenförmige Anordnung des Kühlers macht den Apparat überdies handlicher (Abb. 2) ^{11a}.

Halogenbestimmung.

Das Filterröhrchen nach PREGL wird auf unsere Veranlassung von P. HAACK, Wien, zur Kennzeichnung mit einer innen eingätzten Nummer versehen. Die Ätzung an der Außenseite kann Wägefehler zur Folge haben. Wir verwenden ausschließ-

^{11a} Zum Musterschutz angemeldet.

lich solche mit eingeschmolzener Glasfrittenplatte mit der Bezeichnung 154 G 1, auf die zur entsprechenden Abdichtung nach den Angaben PREGL's noch etwas Asbest aufgebracht werden muß. Um aber der Asbestschichte einen gewissen Halt zu geben und um zu verhindern, daß sie bei Gebrauch gelockert und von der Frittenplatte abgehoben wird, muß das Röhrchen unmittelbar über der Glasfritte etwas gekröpft sein (Abb. 3)^{11b} und darf nicht, wie dies leider häufig der Fall ist, rein zylindrisch gebaut sein. Ihr Gewicht soll 7 g nicht überschreiten.



Abb. 3. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

Methoxybestimmung.

Der Apparat nach PREGL mit einer nach den Angaben von F. VIEBÖCK¹² versehenen Waschorröhrung ist bequemer zu füllen und zu handhaben. Die Substanzwägung wird nach PREGL's Angabe in einem Stanniolhütchen, das aus einem Scheibchen etwa von der Größe eines Zweigroschen- oder Zweipfennigstückes hergestellt wird, durchgeführt. Man erspart sich das Austarieren des Hütchens, wenn man zwei Scheibchen auf einmal ausschneidet und eines davon als Tara benützt. Gegen diese Art der Substanzeinwaage, bei der zum Schluß das Stanniolhütchen zu-

^{11b} Zum D.R.G.M. angemeldet.

¹² B. 63, 3208 (1930).

sammengerollt wird, sind zwar von V. BRUCKNER¹³ Einwände gemacht worden. Er führt die bei dieser Art Einwaage erhaltenen zu niedrigen Resultate darauf zurück, daß in den zusammengerollten Zinnhülsen die Substanz oft nicht vollständig in Lösung gehe. Daher verwendet er zur Einwaage kleine Glaskelche. Wir haben bisher mit den Stanniolhütchen keine ungünstigen Erfahrungen gemacht. In manchen Fällen muß allerdings die Substanz schon vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure mittels Phenol und Essigsäureanhydrid (vergl. A. FRIEDRICH¹⁴) in Lösung gebracht werden. In solchen Fällen bringen wir die Substanz mit Hilfe eines Wägeröhrchens mit langem Stiel (vergl. LIEB und H. G. KRAINICK¹⁵) auf den Boden des trockenen Destillationskölbchens und bringen die Substanz zunächst in Lösung. Frische, nicht zu dunkle Jodwasserstoffsäure ist die zweite wichtige Bedingung für die Erzielung guter Resultate. Man hält die Säure in kleinsten Packungen (25 g) vorrätig. Es wäre wünschenswert, wenn die Säure in zugeschmolzenen Phiolen mit etwa 2,5 g Inhalt in den Handel gebracht würde, damit für jede Bestimmung einwandfreie Jodwasserstoffsäure zur Verfügung steht.

Acetyl-Bestimmung nach PREGL-SOLTYS.

Zur Verhinderung des Stoßens wird das Destillationskölbchen mit Glasperlen gefüllt. Die käuflichen Kugeln aus gewöhnlichem Glas werden sehr bald rissig und gefährden dann wegen der Unmöglichkeit des Reinigens die Analyse. Auf unseren Vorschlag fertigt PAUL HAACK (Wien) Glaskugeln aus Jenaer Geräteglas an, bei denen dieser Übelstand vermieden ist.

A. FRIEDRICH, der die Prinzipien und die Anordnung der Acetylbestimmung von PREGL und SOLTYS übernommen hat, führt an, daß fein verteiltes Phosphat aus dem U-Röhrchen in den Kühler und in die vorgelegte Lauge gelangt, „so daß man sich auf die Resultate nicht verlassen kann“¹⁶. Auf die Möglichkeit des Überspritzens von Phosphat wurde von PREGL und SOLTYS

¹³ Mikrochemie **12**, 153 (1933).

¹⁴ Ztschr. physiol. Chem. **163**, 141 (1927).

¹⁵ Mikrochemie **9**, 381 (1931).

¹⁶ Die Praxis der quant. organ. Mikroanalyse. Leipzig u. Wien, 1933, S. 162.

bereits hingewiesen und auch die Maßnahmen zur Vermeidung dieses Übelstandes angegeben. Wenn die Glaswolle im U-Röhrchen während der ganzen Zeit der Analyse trocken bleibt, wie es die Vorschrift besagt, so gelangt nur dann Phosphat durch die Glaswolle, wenn diese schlecht (in einem Bündel paralleler Fäden!) im Glasrohr sitzt. Unter den sehr vielen U-Röhrchen, die wir bis jetzt in Verwendung genommen haben, befand sich nur eines; das unrichtig mit Glaswolle beschickt war. Auf schlecht gefüllte U-Röhrchen wird man aber bei der ersten Analyse aufmerksam, weil die feinen Phosphatspritzer in dem Teile des U-Röhrchens, der an den Silberkühler unmittelbar anschließt, deutlich sichtbar sind. Es liegt daher kein Grund vor, diese bewährte Einrichtung zu verlassen.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

Es hat sich als überflüssig erwiesen, die Substanz mit dem Kampfer unter Quirlen in einem eigenen Schwefelsäurebad zusammenzuschmelzen. Man geht viel einfacher so vor, daß man nach Einwägen der Substanz und des Kampfers nach dem Zuschmelzen der Kapillare, diese mittels des Glasfadens am Thermometer befestigt, in den Schmelzpunktapparat einführt und ein Mal bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Kampfers erhitzt. Die Mischung erfolgt dadurch so vollständig, daß die nächste Ablesung des Schmelzpunktes sogleich den richtigen Wert ergibt. Für Substanzen, die sich bei der Temperatur des schmelzenden Kampfers bereits verändern, haben sich die neuen Lösungsmittel von J. PIRSCH bewährt¹⁷.

¹⁷ B. 65, 66, 67, 68.

ÜBER DIE HALTBARKEIT VON TITRIERSÄUREN UND TITRIERLAUGEN.

VERWENDUNG VON KUPFERFLASCHEN.

Von

J. LINDNER,

Innsbruck

(Eingelangt am 22. Juli 1936.)

Die Frage, wie lange sich der Wirkungswert einer Titrierflüssigkeit unverändert oder hinreichend unverändert erhalten läßt, ist bei der Beurteilung eines maßanalytischen Verfahrens von ausschlaggebender Bedeutung. Davon hängt die unmittelbare Durchführbarkeit der Titration zu gegebener Zeit und ihre Zuverlässigkeit ab, ferner die rationelle Auswertung der für die Titerstellung aufgewendeten Arbeitsleistung, die in der Mehrzahl der Fälle die Kosten der Reagenzien stark überwiegt. In den Handbüchern über Maßanalyse werden meist nur die Titeränderungen jener Lösungen besonders besprochen, deren wirksame Bestandteile zufolge ihrer chemischen Natur Umsetzungen erwarten lassen, wie Thiosulfat-, Permanganat-Lösung und dgl. Die gewöhnlich als azidimetrische und alkalimetrische Titrierflüssigkeiten verwendeten Laugen und Säuren wären an sich unbegrenzt haltbar, die Titeränderungen hängen von äußeren Einflüssen ab, die sich wenig zu einer kurzen zusammenfassenden Darlegung eignen. Praktisch kommt der Frage indessen die gleiche wichtige Bedeutung wie in anderen Fällen zu.

Erwägungen dieser Art mußten sich notwendig beim Versuche aufdrängen, die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse auf maßanalytische Grundlage zu stellen. Die Waage wird vom organischen Analytiker als stets gleichmäßig arbeitendes Meßinstrument betrachtet, bei der maßanalytischen Bestimmung muß dagegen nach irgendeiner, nicht genauer

festlegbaren Zeit die Notwendigkeit einer neuen Titerstellung in Betracht gezogen werden. Solchen Bedenken zu begegnen, kam es auf geeignete Unterbringung der Titrierflüssigkeiten und auf die Herstellung zweckmäßiger Titriervorrichtungen an. Über den erreichbaren Erfolg liegen heute hinreichend gesicherte Erfahrungen vor, die ein allgemeineres Interesse für das Gesamtgebiet der Alkalimetrie und Azidimetrie besitzen dürften.

In der Monographie¹ über die mikro-maßanalytische Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung, in den folgenden Hinweisen kurz mit Mngr. bezeichnet, sind für Salzsäure und Barytlaug im wesentlichen gleiche Gefäße und Vorrichtungen angegeben. Hier soll in erster Linie die in der Monographie nur nebenbei erwähnte Kupferflasche mit Nebeneinrichtungen beschrieben werden, die sich als geeigneter Behälter für Barytlaug zum Zwecke der Kohlen-säure-Bestimmung bewährt hat. Die anschließend folgende Begründung der Vorkehrungen zum Schutze der Titrierflüssigkeiten trifft sinngemäß auch für die schon beschriebene Vorrichtung mit Glasgefäß (Mngr. S. 332) zu, die für Salzsäure unverändert in Verwendung behalten wurde.

Titriervorrichtung mit Kupferflasche für L a u g e n.

Die Flaschen aus Feinkupfer, eine 3-Liter-Flasche für $\frac{1}{20}$ -norm. Barytlaug und 5-cm³-Büretten, eine 4-Liter-Flasche für $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlaug und 10-cm³-Büretten, wurden von der G. A. SCHEID-schen Affinerie in Wien bezogen, ihre Form geht aus der Abb. 1 hervor. Die Abmessungen betragen für die größere Flasche: Durchmesser 160 mm, Höhe des Zylindermantels 200 mm, Höhe der Flasche samt Kegelstumpf 230 mm, Höhe des Halses 40 mm, lichte Weite 25 mm (zweckmäßig etwas weiter zu wählen), Wand-stärke der Flasche 1,5, des Halses 3 mm. Die Nähte sind mit Sil-ber verlötet, die Innenfläche galvanisch versilbert.

Den Verschuß bildet eine 10 mm starke Kupferplatte a (Abb. 3), die mit dem unteren Teil in die Öffnung der Flasche eingreift, mit dem oberen breiten Teil auf den Rand des Flaschenhalses aufge-

¹ J. LINDNER, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementar-analyse. Berlin 1935.

schliffen ist (Abb. 2). Zur Dichtung wird zwischen die Schliff-Flächen ein schmaler Ring gelegt, den man aus einer dünnen Kautschukplatte ausschneidet. Die Platte wird mit einer Überwurfs-

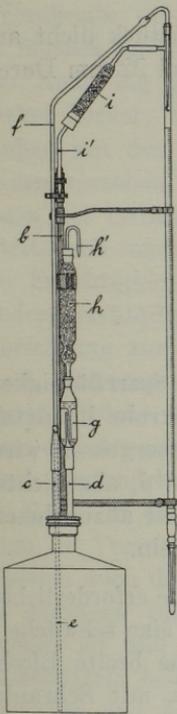


Abb. 1.

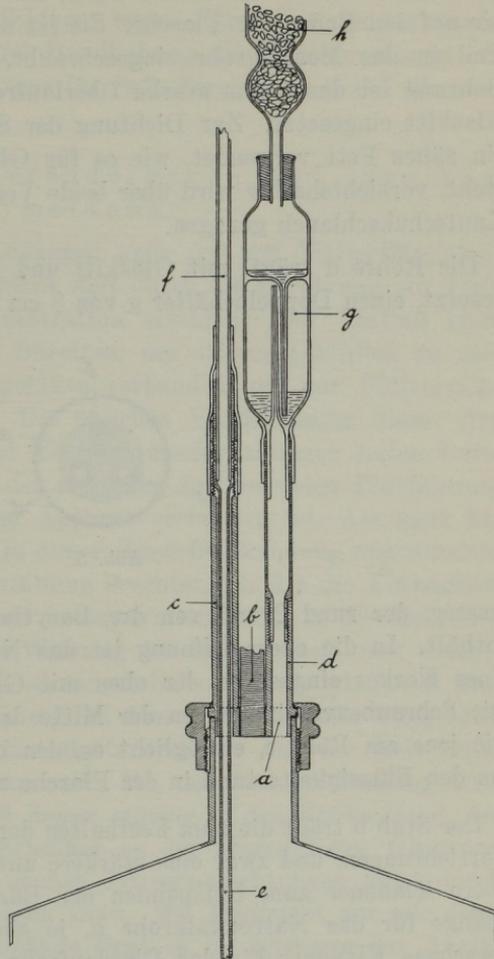


Abb. 2.

schraube fest niedergepreßt. Die Schraubenwindungen am Flaschenhalse sind nicht unmittelbar in den Kupferzylinder, sondern in eine aufgelötete Hülse aus Messing eingeschnitten.

In die Verschlußplatte sind in der Anordnung nach Abb. 3 ein 8 mm starker, 48 cm hoher Stativstab *b* und zwei Messingröhren *c* und *d* von 9 mm äußerem Durchmesser dicht eingelötet. Durch die Röhre *c* führt eine 2 mm weite, 3,5 mm starke Silber- röhre *e* bis auf den Boden der Flasche. Sie ist mit dem oberen, stärkeren Teil in das Messingrohr eingeschraubt, in die erweiterte obere Bohrung ist das 5 mm starke Überlaufrohr *f* aus Jenaerglas mit Glaskitt eingesetzt. Zur Dichtung der Schraubenwindungen wird ein zähes Fett verwendet, wie es für Glasschliffe zur Verfügung steht, vorsichtshalber wird über beide Verbindungsstellen noch ein Kautschukschlauch gezogen.

Die Röhre *d* trägt, mit Glaskitt und Schlauchstück dicht aufgesetzt, einen Doppelbehälter *g* von 8 cm Höhe und 22 mm Durch-

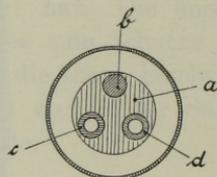


Abb. 3.

messer, der rund 2 cm³ von der Barytlaug e als Sperrflüssigkeit enthält. In die obere Öffnung ist das Natronkalkrohr *h* mittels eines Korkes eingesetzt, der oben mit Glaskitt übergossen wird. Die Schraubenverbindung in der Mitte des Rohres *d*, abgedichtet wie jene am Rohr *c*, ermöglicht es, den oberen Teil abzunehmen, um den Flüssigkeitsstand in der Flasche zu ermitteln.

Der Stab *b* trägt die zum Festhalten der Glasteile erforderlichen Vorrichtungen, und zwar eine stärkere untere und eine schwächere obere Klammer zum Einspannen der Bürette, eine breite Blechspange für das Natronkalkrohr *h*, je eine kleine, mit Schraube versehene Klammer für das Überlaufrohr *f* und für das Einsatzröhren *i* am Natronkalkrohr *i* (s. Abb. 1).

Die Füllung der Bürette wird in leicht ersichtlicher Weise vorgenommen, indem man mittels eines Schlauches am Röhren *i* ansaugt. Das freie Ende dieses Schlauches, in der Abbildung fort-

gelassen, wird beim Stillstand des Apparates mit der Mündung des Röhrchens h' am unteren Natronkalkrohr h verbunden. Die in die Bürette hineinragende Spitze von f muß so dünn ausgezogen sein, daß die überlaufende Lauge an der Bürettenwand abläuft, ohne den Querschnitt durch Bildung eines Flüssigkeitsfadens abzuschließen. Einrichtung und Handhabung der Bürette stimmt im übrigen vollständig mit jener für Salzsäure (s. a. a. O.) überein.

Ursachen der Titeränderungen und ihre Vermeidung.

Verdünnte wässrige Lösungen nach Art der Titrierflüssigkeiten müssen im Laufe längerer Zeit durch die Berührung mit Luft eine Änderung der Konzentration erfahren. Der Einfluß tritt stärker hervor, wenn die Büretten, um offenes Umfüllen zu vermeiden, mit den Vorratsgefäßen verbunden und mit Füllvorrichtungen versehen werden. Die üblichen Vorrichtungen dieser Art lassen bei Luftdruck- und Temperaturschwankungen freien Luftzutritt und -austritt zu, der mit einer fortlaufenden Fortführung von Feuchtigkeit aus dem Apparat verbunden ist. Als ganz besonders nachteilig wurde in dieser Hinsicht die häufig angewendete Einrichtung zur Bürettenfüllung erachtet, bei der die Flüssigkeit durch Einpumpen von Luft in das Vorratsgefäß in die Meßröhre hinaufgedrückt wird. Die Wirkung des Luftwechsels wird erhöht, wenn der Ausgleich durch ein eingeschaltetes Natronkalkrohr hindurch zustandekommt, sie erfährt ferner eine schroffe Steigerung im Maße, in dem der Flüssigkeitsvorrat ab und der freie Luft Raum im Vorratsgefäß zunimmt. Mit dem letzten Vorgang tritt zugleich auch der Einfluß immer stärker in den Vordergrund, der im Absetzen von Kondenswasser an der oberen freien Glaswand gelegen ist und der bei großen Titriervorrichtungen nicht durch Umschütteln behoben werden kann. Mit Rücksicht auf alle diese Einflüsse und Zusammenhänge liegt es im Interesse des Analytikers, der Titeränderungen hintanhaltet und die für die Herstellung der Titerflüssigkeit aufgewendete Arbeit möglichst vorteilhaft auswerten will, mit verhältnismäßig großen und zum größeren Teil gefüllten Vorratsgefäßen zu arbeiten, die Lösungen also nicht bis zu geringen Resten auszunützen. Der zwischen Titrierflüssig-

keit und Natronkalk eingeschaltete Behälter (g in der Abb., vgl. auch Mngr., S. 333) mit Sperrflüssigkeit soll zum Teil die wasserentziehende Wirkung des Natronkalkes ausgleichen, hauptsächlich aber auch den Luftwechsel beschränken. Der letztere wird im übrigen, wenn der Apparat nicht in Verwendung ist, wirksam unterbunden, indem die beiden Natronkalkröhrchen (h und i) mit einem Schlauch verbunden werden. Hervorzuheben ist, daß die Vorteile dieser Vorkehrungen unbedingte Dichtheit aller Verschlüsse und Verbindungsstellen voraussetzen.

Die Füllung der Bürette durch Ansaugen am Natronkalkröhrchen i hat, wie leicht zu überblicken ist, keine schädliche Luftzirkulation zur Folge, weil sich der kleine Hohlraum, in dem ein Unterdruck hergestellt wird, zum größten Teil mit Flüssigkeit füllt. Im übrigen würde sich ein allfälliger geringer Einfluß bei jeder Füllung übereinstimmend geltend machen und auf keinen Fall auf den Flüssigkeitsvorrat zurückwirken.

Wesentlich anders als die sehr allmähliche Fortführung von Wasser durch Luftwechsel äußern sich die Störungen, die durch Zuführung flüchtiger Verunreinigungen verursacht werden. Zum Schutze gegen Kohlensäure werden Flaschen mit Titrierlaugen allgemein mit Natronkalkröhren versehen. Titriersäuren würden in reiner Atmosphäre einer derartigen Vorkehrung nicht bedürfen, da sich der Gehalt an Kohlensäure selbst in Wasser nur auf eine molekulare Konzentration von $1,5 \times 10^{-5}$ einstellt². Die unbestimmte, aber weitgehende Kohlensäure-Anreicherung in Laboratoriumsluft und die Möglichkeit des Auftretens anderer saurer Dämpfe läßt die Anbringung von Natronkalkröhren auch auf den Flaschen mit Säure als angemessen erscheinen (s. Mngr. S. 207).

Die in Laboratoriumsräumen gelegentlich auftretenden Dämpfe, die auch basische Verbindungen enthalten können, könnten unter Umständen noch weitergehende Schutzmaßnahmen erfordern, wenn sich die Aufstellung der Titriervorrichtungen in solchen Räumen nicht umgehen läßt. Einige Sicherheit dürfte aber in solchen Fällen auch schon die Einschaltung der Sperrflüssigkeit (Behälter g

² Vgl. J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II. Teil, S. 77; Berlin, 1928, ferner auch Mngr. S. 237.

in der Abbildung) und die Abschließung der Apparatur nach außen durch Verbindung der Natronkalkröhrchen (h und i) bieten.

Die Aufnahme schwach saurer oder schwach basischer Verbindungen durch die Titrierflüssigkeiten ist bei Kohlensäurebestimmungen von besonderem Belang, da den damit unterlaufenden Unsicherheiten auch durch neuerliche Titerstellung nicht vollständig abgeholfen werden kann³.

Inwieweit Titriersäuren und -laugen durch unmittelbare Berührung mit Materialien wie Kork, Kautschuk, Fettsubstanzen in Glasschliffen beeinflußt werden können, dürfte sich einer allgemeinen Beantwortung entziehen und z. T. auch von der zufälligen Beschaffenheit dieser Stoffe abhängen. Auf Störungen im reinen Ablauf der Flüssigkeit in der Bürette, die verursacht werden könnten, sei nebenbei hingewiesen. Grundsätzlich ist aber festzustellen, daß Kork und Kautschuk für Kohlensäure und Wasser nicht undurchlässig sind und daß Teile der Flüssigkeit, die sich lange Zeit etwa in einem Verbindungsschlauch befinden, zweifellos merkliche Mengen Wasser nach außen abgeben. Verbindungsschläuche solcher Art sind an den beschriebenen Titriervorrichtungen ohne besonderen experimentellen Nachweis einer schädlichen Wirkung vermieden worden.

Für den Verschluß der Vorratsflaschen werden Stopfen aus Kork oder Kautschuk allgemein verwendet, besonders dann, wenn zur Herstellung einer dauernden Verbindung mit der Bürette Röhren in die Flasche eingeführt werden müssen. Nach eigenen Versuchen über Fehlerquellen in der Elementaranalyse⁴ könnte ein Verlust von Wasser bei Korkverschlüssen nach langem Stehen nachweisbar werden, kaum aber bei festen, spezifisch schweren Kautschukstopfen, in beiden Fällen vollständig dichtes Sitzen der Stopfen und Röhren vorausgesetzt. Als undurchlässig sowohl für Kohlensäure wie auch für Wasser können die porenlos erstarrenden Vergußmassen, wie Siegellack oder Glaskitt (Wachs und Kolophonium), gelten, mit denen man Korkverschlüsse nach außen zu überdecken pflegt. Zweifellos sind solche Verschlüsse an sich einwandfrei, praktisch liegt jedoch eine Gefahr im Auftreten undichter

³ Vgl. Mng. S. 233, ferner auch die u. folgenden Angaben über Kieselsäure.

⁴ Mng. S. 50, Ber. d. ch. Ges. **63**, 1672 (1930).

Stellen, wenn sich in der dichten Kruste, besonders im Umkreis um die eingesetzten Röhren, Sprünge bilden.

Von größerer grundsätzlicher Bedeutung als alle bisher erwähnten Einflüsse ist für die Alkalimetrie und Azidimetrie die mangelhafte Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Wasser, im besonderen gegen alkalische Flüssigkeiten. So gut die Tatsache im ganzen dem Chemiker, Physiker, Techniker geläufig ist, scheint sie doch gerade auf diesem Gebiete noch unterschätzt zu werden. Der weitgehende Unterschied im Verhalten des Glases gegen Säuren und Alkalien bedingt, daß das Gefäßmaterial für die beiden Maßflüssigkeiten ganz verschieden zu beurteilen ist. Im Vordergrund der Betrachtung steht meist einseitig die Abgabe von Alkalien an die wässrige Lösung, die auch die wesentliche Richtschnur bei der Herstellung der relativ widerstandsfähigen Spezialgläser gebildet haben dürfte. Bekannt ist auch der Einfluß höherer Temperaturen auf den Lösungsvorgang wie auch die naheliegende Abhängigkeit von der Größe der Berührungsfläche. In Büretten eingefüllte Titrierlaugen lassen schon nach einigen Tagen eine Änderung des Titers erkennen. Die Unzulässigkeit, das Glas schlechthin als universelles Gefäßmaterial zu betrachten, läßt sich anschaulich demonstrieren, indem man heißes Wasser bei Gegenwart von Glaswolle auf neutrale Reaktion zu titrieren sucht.

Wenig beachtet wird im allgemeinen der Übergang anderer Glasbestandteile in die Lauge, insbesondere von Kieselsäure, der aber für alkalimetrische und acidimetrische Arbeiten von besonderer und eigenartiger Bedeutung ist. Die ersten Feststellungen dieser Art sind aus den oberwähnten Versuchen⁵ zur Einführung der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung durch Auffangen mit Barytlauge hervorgegangen.

Die zunächst nachgewiesene Wirkung lag in der Eigenschaft der Kieselsäure, neben Bariumcarbonat in Form von Bariumsilicat auszufallen und sowohl bei der Bestimmung freier Kohlensäure als auch bei der Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Laugen zu hohe Werte vorzutauschen. Die Wirkung beschränkt sich jedoch nicht auf diese Erscheinung und auch nicht allein auf die Kohlen-

⁵ Mng. S. 239; Ztschr. analyt. Chem. **72**, 135 (1927); **78**, 188 (1929); **94**, 1 (1933).

säurebestimmung. Durch das verschiedene Verhalten der Kieselsäure gegen Methylorange oder Methylrot und gegen Phenolphthalein weichen die mit den verschiedenen Indikatoren erhaltenen Umrechnungsfaktoren weiter voneinander ab und verursachen bei der Bestimmung des genauen Titers Unsicherheiten⁶, der unschärfere Farbumschlag des Phenolphthaleins macht sich außerdem auch noch bei der eigentlichen Titration geltend. Der störende Einfluß muß aber, in ähnlicher Weise wie bei der Kohlensäurebestimmung, allgemein bei der Titration schwacher Säuren mit Phenolphthalein auftreten und auch bei Verwendung kieselensäurehaltiger Natron- oder Kalilauge nachweisbar sein. Die unsichere Reaktion der Kieselsäure gegen Phenolphthalein muß sich, freier gesagt, je nach ihrer Anreicherung in der Lauge, auch bei der Titration anderer schwacher Säuren auswirken und ihr Auftreten stellt demnach, unabhängig von der Titeränderung durch Aufnahme von Alkalien, eine Fehlerquelle besonderer Art dar.

Die Erwartung, der Aufnahme von Kieselsäure durch Verwendung von Gefäßen aus resistenterem Jenaerglas begegnen zu können, bewährte sich nicht⁷, und eine bestimmte Glasorte, die in dieser Hinsicht Vorteile böte, kann heute nicht angegeben werden. Ein vorläufiger Ausweg, der auch in die Anleitung der Monographie aufgenommen wurde, ergab sich damit, daß die Vorratsflaschen auf der Innenseite mit einem Paraffinüberzug versehen wurden. Die Abhilfe befriedigte nicht vollständig, weil die Lauge in solchen Flaschen eine gelbliche Farbe annahm und weil sich die störenden Erscheinungen bei der Nachprüfung des Titers (s. o.) nicht als hinreichend behoben herausstellten. Nach längerem Stehen trat oft eine Ablösung des Paraffinüberzuges von der Glaswand ein. Die Erfahrungen haben zur Einführung der beschriebenen Kupferflaschen geführt, die sich, vom unbestreitbaren Nachteil der Undurchsichtigkeit abgesehen, als zweckmäßig bewährten.

Praktische Erfahrungen.

Die praktischen Erfahrungen über die Haltbarkeit von Titerwerten können, obgleich über Jahre sich erstreckend, mit wenigen Zahlenangaben zum Ausdruck gebracht werden. Die Herstellung

⁶ Mng. S. 233 und 244.

⁷ Mng. S. 243, Ztschr. analyt. Chem. 78, 188 (1929).

der Lösungen und die Titerstellung erfolgte stets nach den Darlegungen in der Monographie, S. 233 ff. und 336 ff. Als wesentlich wurde in erster Linie die Konstanz des Titers der Salzsäure betrachtet, die als Standardlösung dient und nach der der Titer der Barytlaug bestimmt wird. Der Unterschied, der sich bei der letzteren Bestimmung je nach Verwendung von Methylrot oder von Phenolphthalein ergibt, beträgt bei vorschriftsmäßig hergestellten $\frac{1}{10}$ -norm. Flüssigkeiten gegen 0,1%, bei $\frac{1}{20}$ -norm. gegen 0,2%⁸. Eine Zunahme dieses Unterschiedes kommt durch Zutritt jeder schwach sauren oder schwach basischen Substanz zu den Titrierflüssigkeiten zustande und kann kaum vollständig vermieden werden. Mit stärkeren Abweichungen geht aber die allgemeine Brauchbarkeit der Lösungen für genaue Titrations, besonders für die Kohlensäurebestimmung, verloren⁹, so daß die mit Methylrot und Phenolphthalein ermittelten Vergleichszahlen zwischen beiden Flüssigkeiten durch ihren Unterschied einen Maßstab für die Verwendbarkeit der Lösungen ergeben. Neben Titerwerten, die zu verschiedenen Zeiten erhalten wurden, werden daher im folgenden auch Beobachtungen über die Zunahme dieser Abweichung nach bestimmten Zeiten angegeben. Bei allen Angaben handelt es sich um Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Die Zahlenwerte sind den zahlreichen Eintragungen des Laboratoriumsbuches entnommen, die bei der Ausarbeitung der maßanalytischen Methode der Elementaranalyse gesammelt wurden, und nach dem Gesichtspunkte vollkommener Vergleichbarkeit ausgewählt. Ausgeschieden wurden z. B. Titerwerte, die nicht unter Verwendung der gleichen Büretten bestimmt wurden. Die Neubestimmungen wurden dagegen vielfach von Mitarbeitern, bzw. von anderen Mitarbeitern als die ursprünglichen Titerbestimmungen ausgeführt, allerdings stets nach dem gleichen Vorgange.

Für eine $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure in einer 3 Liter fassenden Flasche, eingerichtet nach der Beschreibung in der Monographie, aber ohne den Behälter mit Sperrflüssigkeit (g in der Abb.) wurden die folgenden genauen Titerfaktoren gefunden:

im April 1931	1,0051
im März 1932	1,0058.

⁸ Mng. S. 236.

⁹ Mng. S. 237.

Für eine neue $1/20$ -norm. Säure im gleichen Behälter

im September 1932	1,0015
Ende Dezember 1932	1,0018

Für eine $1/20$ -norm. Barytlauge in einer mit Paraffin ausgekleideten Glasflasche von 3 Litern, im übrigen der Vorrichtung für die $1/20$ -norm. Salzsäure entsprechend, ohne Sperrflüssigkeit, ergab sich mit Methylrot

im Dezember 1931	1,0493
im März 1932	1,0512

Der Unterschied zwischen Methylrot und Phenolphthalein stieg von 0,22 auf 0,31% an. In einem anderen Falle wurde bei $1/20$ -norm. Barytlauge in derselben paraffinierten Flasche in 6 Monaten eine Zunahme dieser Differenz von 0,19 auf 0,40% festgestellt.

Der Titer einer $1/20$ -norm. Barytlauge in einer Kupferflasche von 3 Litern mit Vorrichtung nach obiger Beschreibung betrug

im September 1932	0,9998
Ende Dezember 1932	1,0004

Die Differenz zwischen dem Säurebedarf gegen Methylrot und Phenolphthalein betrug anfangs 0,17%, Ende Dezember 0,40%, bei Verwendung einer frisch bereiteten $1/20$ -norm. Salzsäure (Jänner 1933) wieder 0,20%. Der Grund für die größere Abweichung war daher in diesem Falle in der Salzsäure gelegen.

Eine neue $1/20$ -norm. Barytlauge im gleichen Behälter und mit gleicher Vorrichtung ergab mit Methylrot

im März 1933	1,0031
im Juli 1936	1,0025

im Vergleich zur selben, ebenfalls über drei Jahre stehenden $1/20$ -norm. Salzsäure. Der Unterschied zwischen dem Methylrot- und Phenolphthalein-Titer betrug zu Anfang 0,18% und zeigte bei der letzten Bestimmung keine merkliche Zunahme. Die Verhältnisse lagen in diesem Falle besonders günstig, weil die Flüssigkeiten kaum verwendet wurden und die Flaschen fast vollständig gefüllt stehen blieben.

Eine $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure in einer 5-Liter-Flasche aus Jenaerglas, ganz nach Angabe in der Monographie, zeigte folgende Titer:

im Februar 1930	0,9995
im April 1931	0,9988

Eine neuere n/10-norm. Säure im gleichen Behälter zeigte

im April 1933	1,0013
im Mai 1935	1,0019

wobei der Säurevorrat schließlich etwa zur Hälfte erschöpft war. Als Sperrflüssigkeit diente in beiden Fällen $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlauge.

Bei einer $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlauge in einer 5-Liter-Flasche aus Jenaerglas mit Paraffinüberzug, ganz nach den Angaben der Monographie eingerichtet, stieg der Unterschied der Titerwerte mit Methylrot und Phenolphthalein in 6 Monaten von 0,13% auf 0,33% an.

Für eine $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlauge in einer Kupferflasche zu 4 Litern mit Vorrichtung nach obiger Beschreibung wurden mit Methylrot die Titer gefunden:

im April 1933	1,0133
im Juli 1934	1,0155
im Dezember 1934	1,0154
im April 1935	1,0160

Der Titer gegen Phenolphthalein wich davon im April 1933 um 0,09%, im April 1935 um 0,15% ab.

Der Inhalt der Kupferflasche betrug in diesem Falle zum Schlusse ein Viertel des ursprünglichen Vorrates und erwies sich bei der Entleerung als vollständig klar und karbonatfrei. Silber war von der bariumchloridhaltigen Lösung nicht in nachweisbarer Menge aufgenommen worden, dagegen konnte eine belanglose Spur von Kupfer nachgewiesen werden. Ob die Versilberung der Innenseite der Flasche vorteilhaft oder vielleicht belanglos ist, kann nach dieser Feststellung nicht entschieden werden.

Die Titerwerte erweisen sich bei Salzsäure konstanter als bei Barytlauge, auch wo für letztere Kupferflaschen verwendet wurden. Der Grund dürfte hauptsächlich darin liegen, daß der Aufwand an Lauge stets größer, die Flasche daher bald nach der ersten Einstellung weiter entleert war als jene für Salzsäure. Die Kupfer-

flasche besitzt außerdem bei den $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen einen geringeren Fassungsraum als die zugehörige Flasche für Säure. Der Vorteil der Metallflasche kommt in der dauernd besseren Übereinstimmung zwischen dem Methylrot- und Phenolphthalein-Titer der Barytlaugen eindeutig zum Ausdruck. Die Änderungen der Salzsäure sind in allen Fällen selbst nach mehr als einjährigem Stehen so gering, daß sie kaum eindeutig über den Bereich der unvermeidlichen Versuchsfehler hinausgehen.

Die Zahlen beweisen eindeutig, daß sich durch zweckmäßige Vorratsgefäße und Vorrichtungen für Titriersäuren und -laugen eine Belastung des Analytikers, die in der notwendigen Neubestimmung der Titer läge, praktisch vollständig vermeiden läßt.

VERSUCHE ZUR HALTBARMACHUNG DER GEBRÄUCHLICHSTEN HOLZREAKTIONEN.*

Von

KURT LOHWAG.

Aus der Biologischen Versuchsanstalt der Akademie der Wissenschaften
in Wien.

(Eingelangt am 1. August 1936.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Abbauerscheinungen an den Zellwänden durch einen holzerstörenden Pilz machte sich wiederholt das Bedürfnis geltend, die zum Nachweis der Verholzung durchgeführten Holzreaktionen (Farbenreaktionen) längere Zeit hindurch aufzubewahren, um sie für Vergleichszwecke zur Verfügung zu haben. Da genaue Angaben über die Haltbarkeit von Holzreaktionen oder über die Möglichkeit, sie in Dauerpräparaten wenigstens einige Zeit zu fixieren, in der Literatur nicht vorhanden sind, wurde diese Frage näher verfolgt und es ließen sich tatsächlich gewisse positive Erfolge erzielen. Von den näher untersuchten Holzreaktionen (Anilinsulfat, Phloroglucin-Salzsäure, Mäule), die im Wesen nach den Vorschriften von H. SCHINDLER¹ ausgeführt wurden, ließ sich die erstere durch lange Zeit hindurch unverändert erhalten, die zweite durch kurze Zeit und die letzte überhaupt nicht. Verwendet wurden bei diesen Untersuchungen sowohl Laub- als auch Nadelhölzer, in der Hauptsache Eichen- und Tannenholz; daneben gelegentlich auch noch andere, ferner auch krautige Pflanzenteile.

* Eine vorl. Mitt. erschien unter dem gleichen Titel (Mitt. a. d. Biolog. Versuchsanst. d. Akad. d. Wiss. Wien; Bot. Abt., Vorst. L. PORTHEIM, Nr. 249) im Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien Nr. 17.

¹ Kritische Beiträge zur Kenntnis der sogenannten Holzreaktionen. Ztschr. f. wiss. Mikroskopie, 48, 289 (1931).

Die Anilinsulfat-Reaktion². Für die Haltbarmachung dieser Reaktion erwiesen sich verschiedene Wege gangbar. Zunächst wurden dünne Mikrotomschnitte von Hölzern mit 1%igem wässerigen Anilinsulfat behandelt, dann unter dem Deckglas austrocknen gelassen und hierauf in Canada-Balsam (in Xylol) oder Venetianer-Terpentin (in Alkohol) eingeschlossen. Im Verlaufe von 5 Monaten hatte beim Tannenholz die Gelbfärbung ihre ursprüngliche Intensität voll bewahrt, beim Eichenholz war sie etwas heller geworden. Das ließ sich aber vermeiden, wenn nach der Behandlung mit Anilinsulfat die Schnitte austrocknen gelassen, dann mit einem Tropfen Eisessig befeuchtet und wieder ausgetrocknet und schließlich in Canada-Balsam oder Venetianer-Terpentin eingeschlossen wurden. Die Tannenschnitte sind nach 5 Monaten vollkommen unverändert geblieben, die Eichenschnitte nur ganz wenig heller geworden.

Will man das Austrocknen der Schnitte, besonders bei zarteren und leicht deformierbaren Schnitten vermeiden, so kann der Einschluß in das Harz auch über die Alkohol-Xylol-Reihe vorgenommen werden (siehe die späteren Ausführungen).

Schließlich wurde auch versucht, die Reaktion in einem wässerigen Einschlußmittel zu erhalten. Zu diesem Zwecke gelangten die Schnitte aus 1%igem Anilinsulfat in konzentriertes Glycerin mit Anilinsulfat-Zusatz (0,05 g auf 20 ccm Glycerin). Der Deckglasverschluß geschah mit Venetianer-Terpentin. Die Farbenreaktion ist auch hier lange Zeit hindurch unverändert haltbar, doch zeigt sich im Laufe der Monate gegenüber den in Canada-Balsam eingeschlossenen Präparaten doch ein gewisser Rückgang der Farbintensität. Diese Methode hat allerdings den Vorteil der Einfachheit für sich und ist am Platze, wenn ein Beobachtungspräparat

² In einer Veröffentlichung von A. FALCK (Über die Simarubarinde, Arch. d. Pharm. 250, 45 [1912] heißt es: „Das allgemein empfohlene Reagens: Anilinchlorhydrat in 30%igem salzsäurehaltigem Weingeist gelöst, ist für Dauerpräparate von oxalathaltigen Drogen nicht geeignet, weil die Kristalle angefressen und schließlich gelöst werden. Zweckmäßiger ist eine Lösung von 2 ccm Anilin, 4 ccm Essigsäure und 194 ccm 50%igem Weingeist.“ Nach dem Ganzen handelt es sich hier nicht um Dauerpräparate der Holzreaktion, sondern um die dauernde unveränderte Erhaltung der Schnitte nach Ausführung der Reaktion.

für kürzere Zeit benötigt wird. Beim Erhitzen der Schnitte in Glycerin verschwindet die Gelbfärbung, kehrt aber nach dem Erkalten wieder zurück, wenn auch schwächer.

Die gute Haltbarkeit der Anilinsulfat-Reaktion gab Veranlassung, nach einer geeigneten Gegenfärbung zu suchen, die womöglich nicht nur in Harzen, sondern auch in einem wässrigen Einschlußmittel haltbar ist. Eine solche wurde in Mucikarmin³ gefunden. Diese Doppelfärbung wird folgendermaßen durchgeführt: Die Schnitte gelangen aus destilliertem Wasser in die Mucikarmin-Lösung, werden dann, sobald die Färbung der parenchymatischen Elemente den gewünschten Grad erreicht hat, in destilliertem Wasser ausgewaschen und nun in die Anilinsulfat-Lösung übertragen. Nach Eintritt der Reaktion können die Schnitte in Glycerin mit Anilinsulfat-Zusatz eingeschlossen werden. Wie früher schon erwähnt, geht aber die Gelbfärbung der verholzten Elemente im Laufe der Zeit etwas zurück. Zum Einschluß in Canada-Balsam werden die fertig gefärbten Schnitte stufenweise entwässert, dann aus dem absoluten Alkohol in ein Gemisch von gleichen Teilen Xylol und absoluten Alkohol und schließlich in Xylol übertragen, wobei jede dieser Flüssigkeiten einen Zusatz von etwas festem Anilinsulfat (eine Messerspitze) erhält. Nach kurzem Abspülen der Schnitte in reinem Xylol kann der Einschluß in Canada-Balsam erfolgen. In den so gefärbten Schnitten erscheinen die verholzten Elemente orange-gelb, die parenchymatischen rot gefärbt. Im Verlaufe von fünf Monaten war nur eine ganz geringe Abschwächung der Gelbfärbung zu bemerken.

Die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion. Die Versuche mit dieser Reaktion verliefen nicht so befriedigend. Die einfachste Möglichkeit der Erhaltung der leuchtend kirschroten Farbe, wenigstens durch kurze Zeit, besteht darin, daß man nach Ausführung der Reaktion die Schnitte unter Deckglas austrocknen läßt. Zur Untersuchung werden sie wieder mit Wasser befeuchtet. Trotzdem verblaßt im trockenen Zustande die Färbung ziemlich rasch. Eichenschnitte sind schon nach zwei Tagen wesentlich heller, Tannenschnitte, die an und für sich viel dunkler gefärbt sind, zeigen einen wesentlich geringeren Farbabfall. Man

³ KISSER J., Leitfaden der botanischen Mikrotechnik, Jena 1926.

kann die Schnitte auch nach Ausführung der Reaktion in 25%iger Salzsäure aufbewahren und das Deckglas mit Paraffin umrahmen; doch wird schon nach 2—3 Tagen die Intensität der Färbung schwächer. Länger andauernde Erhaltung der Farbe bei Nadelhölzern ist durch Einschluß in Canada-Balsam zu erzielen. Der mit Phloroglucin-Salzsäure behandelte Schnitt wird mit einem Tropfen Eisessig befeuchtet, dann eintrocknen gelassen und eingeschlossen. Selbst nach einem Monat zeigten dann derart behandelte Schnitte von Tannen- oder Fichtenholz kaum einen Abfall der Farbe; nach sechs Monaten waren allerdings die Schnitte schon stark verblaßt und nur noch zart rosa, die Mittellamellen traten aber noch immer kräftig gefärbt deutlich hervor. Im Gegensatz dazu erwies sich die Reaktion an Eichenholz-Schnitten nur wenig haltbar.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß Schnitte, die ohne Befeuchten mit Eisessig eintrocknen gelassen und dann eingeschlossen wurden, die Farbe weniger lang behalten. Ferner ist dickflüssiger Canada-Balsam besser als dünnflüssiger. Venetianer-Terpentin ist als Einschlußmittel nicht geeignet.

Schließlich wurde auch hier die Haltbarkeit der Reaktion in Glycerin geprüft. Da mit Phloroglucin-Salzsäure behandelte Schnitte nach Übertragen in reines Glycerin sehr rasch verblassen, wurde zu diesem (25 ccm) ein Zusatz von 0,01 g Phloroglucin und drei Tropfen konzentrierter Salzsäure gemacht. In diesem Medium halten sich die Schnitte wohl einige Tage, aber nach einer Woche ist schon ein deutliches Verblassen zu sehen, auch dann, wenn eine Umrahmung der Deckgläser mit einem Verschluskkitt erfolgt. Eichenholz verblaßt wieder rascher als Nadelholz.

Die Mäule-Reaktion. Eine auch nur halbwegs befriedigende Erhaltung dieser Reaktion war nicht möglich. Eichenholz-schnitte (bei Nadelholz verläuft ja die Mäule-Reaktion negativ), nach Eintritt der Reaktion unter dem Deckglas ausgetrocknet, zeigen einen Farbumschlag nach Braun. Werden solche Schnitte sofort oder nach mehreren Tagen mit 10%igem Ammoniak behandelt, so erfolgt bei manchen wieder eine Rotfärbung, fast mit der ursprünglichen Intensität, manche färben sich aber nur schwach rosa oder überhaupt nicht.

Übertragen der gefärbten Schnitte in eine Mischung von Glycerin und Ammoniak (2:1) oder Glycerin und ges. Natriumkarbonat (2:1) oder reines Glycerin führt auch nach Abschluß des Präparates mit einem Deckglaskitt zu keinem brauchbaren Ergebnis. Am besten war noch der Einschluß in reines Glycerin, in dem allerdings die Färbung auch schon innerhalb einer Woche fast ganz verblaßt.