

punkt der Ätio-cholansäure 219⁰ (unkorr.) finden. Die Mischprobe mit der Ätio-allo-cholansäure vom Smp. 230⁰ korr. gab eine deutliche Depression, sie schmolz bei 193—218⁰ korr.

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) von Hrn. Dr. H. Gysel ausgeführt.

Laboratorium für organische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

135. Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse wässriger Lösungen

von F. Rohner.

(26. VIII. 37.)

Zur spektralanalytischen Untersuchung wässriger Lösungen unter Verwendung elektrischer Anregungsmethoden sind seit längerer Zeit bekannt die Flammenbogenmethode mit Tellerelektrode nach *Wa. Gerlach*¹⁾ und die Tauchfunkenmethode mit Kohle-elektroden nach *H. Lundegårdh*²⁾. Vor einiger Zeit wurde von *G. Scheibe* und *A. Rivas*³⁾ eine neue Methode mitgeteilt, nach der allerdings nicht die Lösungen direkt angeregt, sondern auf Kohle-elektroden aufgebracht, eingetrocknet und dann abgefunkt werden.

In unserm Laboratorium hat sich zur Untersuchung wässriger Lösungen die oben erwähnte Tellerelektrode nach *Wa. Gerlach* sehr gut bewährt. Daneben benutzen wir seit einiger Zeit ein Verfahren, das sich in bezug auf Anwendbarkeit und Leistung mit der Methode von *Scheibe* und *Rivas* vergleichen lässt. Dieses Verfahren wurde von uns unter Anlehnung an die Hochfrequenzmethode zur Untersuchung organischer Gewebe von *Wa. Gerlach*⁴⁾ entwickelt.

Wir gingen von ähnlichen Überlegungen aus wie *Scheibe*, *Schönntag* und *Rivas*⁵⁾. Die Verwendung des Untersuchungsmaterials in Form von Lösungen bietet den Vorteil, dass Ungleichmässigkeiten in der Elementverteilung ausgeschaltet werden. Als weitere Vorteile ergeben sich leichte Herstellung von Standardproben zu quanti-

¹⁾ *W. Gerlach* und *E. Schweitzer*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, I. Teil, S. 34. Leipzig 1930.

²⁾ *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil, S. 75. Jena 1934.

³⁾ *G. Scheibe* und *A. Rivas*, Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936).

⁴⁾ *Wa. und We. Gerlach*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 9. Leipzig 1933.

⁵⁾ *G. Scheibe* und *A. Schönntag*, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 533 (1935); *G. Scheibe* und *A. Rivas*, Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936).

tativen Vergleichen und Möglichkeit der Zugabe von Vergleichselementen zur quantitativen Auswertung nach der Methode der homologen Linienpaare¹⁾. Bei der direkten elektrischen Anregung wässriger Lösungen treten Ungleichmässigkeiten in der Anregung auf, die sich auf thermische und elektrolytische Störungen zurückführen lassen. Es soll aber deswegen nicht der Lösungszustand preisgegeben werden. Zur Beibehaltung der Vor- und Umgehung der Nachteile drängte sich uns der Ausweg auf, gel-förmige Lösungen im Hochfrequenzfunken anzuregen.

Es sei nachfolgend die unter diesen Gesichtspunkten entwickelte Methode beschrieben. Man verschafft sich Wattetampons von den Dimensionen 1 cm \varnothing , 4 cm Länge. Diese werden in einer noch warmen 30-proz. Lösung von reiner Gelatine in Wasser getränkt, herausgezogen und abgestreift. Nach Abkühlen hat man einen Gel-Körper vor sich. Dieser wird mit einer Rasierklinge in Scheiben von ca. 5 mm Dicke geschnitten. Diese Scheiben sollen nun als Träger für die zu analysierenden Lösungen dienen. Sie nehmen bis zu 0,5 cm³ Lösung auf. Es erwies sich als zweckmässig, zuerst auf jede Scheibe einen Tropfen 96-proz. Alkohol zu geben. Dann wird die Analysenlösung, etwa 0,1 cm³, aufgebracht. Sie wird alsbald von der Gel-Scheibe aufgesogen. Nach etwa einstündigem Stehenlassen wird in der Hochfrequenzapparatur nach *Wa. Gerlach*²⁾ verfunkt und spektrographiert. Der Analysenlösung ist vorher in bekannter Weise ein Vergleichselement in bestimmter Konzentration zugegeben worden, das eine quantitative Auswertung des Spektrogramms nach der Methode der homologen Linienpaare erlaubt³⁾.

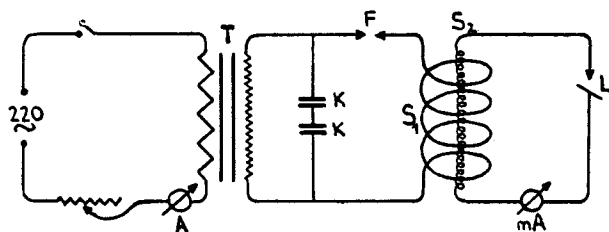


Fig. 1.

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| T = Streu-Transformator | S ₁ = Primärspule des <i>Tesla</i> -Transformators |
| K = Kondensator | S ₂ = Sekundärspule des <i>Tesla</i> -Transformators |
| F = Löschfunkenstrecke | L = Analysenfunkenstrecke |

¹⁾ *Wa. Gerlach* und *E. Schweitzer*, Die chemische Emissionsspektalanalyse, I. Teil, S. 61, Leipzig 1930; *Wa. Gerlach*, Z. anorg. Ch. **142**, 389 (1925); Z. Metallkunde, **20**, 248 (1928); Metallwirtschaft **49**, (1928).

²⁾ *Wa. und We. Gerlach*, Die chemische Emissionsspektalanalyse. II. Teil. S. 9. Leipzig 1933.

³⁾ *Wa. Gerlach* und *E. Schweitzer*, Die chemische Emissionsspektalanalyse, I. Teil, S. 61, Leipzig 1930; *Wa. Gerlach*, Z. anorg. Ch. **142**, 389 (1925); Z. Metallkunde, **20**, 248 (1928); Metallwirtschaft, **49**, (1928).

Tabelle 1.

Analysentabelle zur Bestimmung von Au mit Co als Vergleichselement.

Wellenlänge der Linien in Å	Intensitäts- gleichheit bei γ Au	Photometerausschlagsverhältnisse bei γ Au						
		3	5	10	20	50	100	250
Au 2676	8		0,8	1,2	1,8			
Co 2664								
Au 2676	4	0,6	1,3					
Co 2649								
Au 2676	16			0,7	1,2			
Co 2587								
Au 2676	45			0,5	0,8	1,1	1,3	
Co 2580								
Au 2676	13			0,9	1,2			
Co 2439								
Au 2676	20			0,6	1,0			
Co 2436								
Au 2676	32				0,9	1,2		
Co 2432								
Au 2676	42				0,8	1,1	1,4	
Co 2425								
Au 2428	8		0,7	1,1	1,6			
Co 2664								
Au 2428	5		1,0	1,8				
Co 2649								
Au 2428	20			0,7	1,0	1,5		
Co 2587								
Au 2428	56				0,7	0,9	1,2	
Co 2580								
Au 2428	18			0,8	1,1	1,7		
Co 2439								
Au 2428	30			0,6	0,9	1,3		
Co 2436								
Au 2428	43				0,8	1,1		
Co 2432								
Au 2428	57				0,7	0,9	1,2	
Co 2425								
Au 2748	100					0,5	1,0	1,7
Co 2664								
Au 2748	68					0,7	1,5	
Co 2649								
Au 2748	200						0,5	1,2
Co 2587								

Figur 1 gibt das Schema der von uns angewandten Hochfrequenzapparatur. Wir verwenden Wechselstrom von 220 Volt. Dieser wird in einem *Magnus*-Streu-Transformator auf 12 000 Volt umgeformt und in einen durch Löschfunkenstrecke angeregten Schwingungskreis geschickt. Ein *Tesla*-Transformator gibt schliesslich die der Analysenfunkenstrecke zuzuführende Hochfrequenzschwingung.

Tabelle 1 zeigt unsere Analysentabelle für Goldbestimmungen nach der Methode der homologen Linienpaare mit Kobalt als Vergleichselement. Die Kobaltmenge, die wir jeweils zum Vergleich anwenden, ist gegeben durch 0,1 cm³ einer 0,497-proz. Kobaltnitrat-Lösung (bei 18° gesättigte Lösung 100-fach verdünnt).

Die erste Spalte der Tabelle legt die homologen Paare mit ihren Wellenlängen fest. Die zweite Spalte gibt die jeweiligen Fixpunkte, d. h. die Goldmenge, bei der Intensitätsgleichheit für das homologe Linienpaar auftritt. Dann folgen Photometer-Ausschlagsverhältnisse in engen Bereichen um die Fixpunkte, die Interpolationen zwischen den Fixpunkten ermöglichen sollen.

Die praktische Ausführung des Bestimmungsverfahrens lässt sich vorteilhaft unter Heranziehung eines Beispiels schildern. Wir erhielten zwei Proben eines wasserlöslichen, krystallinen Pulvers zur Goldbestimmung. Es wurden ca. 10-proz. Lösungen bereitet, die zugleich schon die zur Spektralanalyse nötige Menge des Vergleichselements enthielten, nämlich durch Lösen von 1. 0,1127 g, 2. 0,1038 g Analysenmaterial in je 1 cm³ 0,497-proz. Kobaltnitratlösung. Je 0,1 cm³ der Analysenlösung wurde auf eine Gel-Scheibe pipettiert, mit dem oben beschriebenen Hochfrequenzaggregat verfunkt und spektrographiert. 0,1 g Material reichte so mit Leichtigkeit für 4 spektralanalytische Parallelbestimmungen. In den so erhaltenen Spektrogrammen wurden photometrisch die Schwärzungen der Gold- und Kobalt-Linien bestimmt. In den Tabellen 2 und 3 sind die zur Auswertung benutzten Zahlen aus dem Photometrierprotokoll wiedergegeben.

Zur Erhöhung der Genauigkeit wird das arithmetische Mittel der Ausschlagsverhältnisse der je 4 Parallelbestimmungen gebildet. Aus Tabelle 2 (S. 1058) ergibt sich

$$\frac{\alpha \text{ Au } 2676}{\alpha \text{ Co } 2439} = 1,05.$$

Aus Tabelle 1 interpoliert man als zugehörigen Goldgehalt 15 γ Au. Er entspricht einer Einwaage von 0,01127 g. Der gefundene Goldgehalt wäre demnach 1330 γ pro g. Von dieser Probe waren noch 0,4536 g Material übrig geblieben. Es wurde damit eine gravimetrische Kontrollbestimmung ausgeführt durch Ausfällen des Metalls mit Ferrosulfat. Dabei wurde ein Gehalt von 1190 γ Au pro g

gefunden. Die Übereinstimmung der zwei Resultate ist nicht gut. Das muss aber wohl der Ungenauigkeit der gravimetrischen Bestimmung zugeschrieben werden; denn die isolierte Goldmenge von 0,00054 g liegt bedenklich nahe der Erfassungsgrenze.

Tabelle 2.

Wellenlängen in Å	Photometerausschläge			
	1.	2.	3.	4.
Au 2676	24	21	35	23
Co 2439	23	20	34	21
Ausschlags- verhältnisse	1,04	1,05	1,03	1,09

Tabelle 3.

Wellenlängen in Å	Photometerausschläge			
	1.	2.	3.	4.
Au 2676	41	28	29	31
Co 2432	40	28	30	30
Ausschlags- verhältnisse	1,025	1,00	0,97	1,03

Tabelle 3 ergibt als arithmetisches Mittel der 4 Ausschlagsverhältnisse

$$\frac{\alpha \text{ Au } 2676}{\alpha \text{ Co } 2432} = 1,0.$$

Aus Tabelle 1 entnimmt man als zugehörigen Goldgehalt 32 γ . Von 0,01038 g auf 1 g umgerechnet ergibt sich der durch Spektralanalyse gefundene Gehalt zu 3080 γ Au pro g. Das verbliebene Material von 0,5677 g diente wieder für eine gravimetrische Kontrollbestimmung. Es liessen sich 0,00181 g Gold ausfällen, was einem Goldgehalt von 3190 γ pro g entspricht.

Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der Spektralanalyse mit jener der Gravimetrie ergibt in unserm Fall folgendes Bild. Das zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial reichte eben für eine gravimetrische Bestimmung. An die Genauigkeit durften dabei wegen des knappen Untersuchungsmaterials keine hohen Anforderungen gestellt werden. Bei Probe 1 dürfte die erreichte Genauigkeit kaum besser als $\pm 10\%$ sein. Ander ts reichte der fünfte Teil des Untersuchungsmaterials für eine ganze Serie von spektralanalytischen Parallelbestimmungen. Es wurde dabei die für sorgfältig durchgearbeitete spektralanalytische Methoden gewohnte Genauigkeit erreicht: ± 5 bis 10% für Einzelbestimmungen. Einfachheit der Ausführung und geringer Materialbedarf der Spektralanalyse erlauben

immer die Ausführung einer Serie von Parallelbestimmungen. Dadurch kann die Ungenauigkeit leicht auf die Hälfte reduziert werden, auf ± 2 bis 5%.

Als Vorteile unseres Verfahrens gegenüber jenem von *Scheibe* und *Rivas* möchten wir folgende Punkte hervorheben:

1. Das Untersuchungsmaterial wird der Anregung zeitlich gleichmässig zugeführt. Denn im Gegensatz zum Verfahren von *Scheibe* und *Rivas* wird bei uns effektiv aus dem Lösungszustand angeregt. Als Lösungsmittel fungiert Gelatine-Wasser-Gel. Die Elementverteilung ist in diesem so stabilisiert und der Hochfrequenzfunken in thermischer und elektrolytischer Beziehung so harmlos, dass mit dem gleichmässigen und verfolgbareren Aufzehren des Gel-Körpers durch den Funken auch eine absolut gleichmässige Anregung der darin eingelagerten Elemente in der Funkenbahn erfolgt.
2. Auch bei an sich recht reinen Kohle-elektroden ist die Gefahr zufälliger lokaler Beimengungen immer gegeben. Unsere Gel-Körper enthalten kleine Mengen Kupfer und erlauben deshalb keine Bestimmung kleinster Mengen dieses Elements. Ein Auftreten zufälliger, unkontrollierbarer Verunreinigungen ist aber nie zu befürchten.
3. Die Gel-Scheiben fassen rund 10 mal mehr Flüssigkeit als die Kohle-elektroden. Nötigenfalls werden aber auch kleinste Flüssigkeitsmengen vollständig homogen aufgenommen.

Chemische Abteilung des Pathologischen
Instituts der Universität Basel.

136. Azofarbstoffe und Immunbiologie.

Aufhebung anaphylaktischer Azoprotein-Überempfindlichkeit durch p-Phenyl-arsinsäure-azofarbstoffe

von H. E. Fierz, W. Jadassohn und W. G. Stoll.

(28. VIII. 37.)

*Landsteiner*¹⁾²⁾, *Landsteiner* und *Levine*³⁾ haben nachgewiesen, dass es gelingt, bei mit Azoproteinen vorbehandelten Meerschweinchen durch nachträgliche Injektion von Azofarbstoffen zu verhindern, dass die Tiere im anaphylaktischen Schock zugrunde gehen. Voraussetzung ist, dass dieser schockverhindernde, „neutralisierende“

¹⁾ *Landsteiner*, J. Exp. Med. **39**, 631 (1924).

²⁾ *Landsteiner*, The Specificity of Serological Reactions, Baltimore 1936.

³⁾ *Landsteiner* und *Levine*, J. Exp. Med. **52**, 347 (1930).