

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 49.

6. Dezember 1912.

### Über den gegenwärtigen Stand und die Bedeutung der analytischen Chemie<sup>1)</sup>.

Von W. FRESENIUS.

(Eingeg. 18./6. 1912.)

Wenn ich, der Anregung des Vorstandes folgend, bei der Jubiläumsversammlung des Vereins deutscher Chemiker in allen Fachgruppen einen Überblick über den heutigen Stand des betreffenden Zweiges der Chemie zu geben, es übernehme, Ihnen hinsichtlich der analytischen Chemie ein Bild der Entwicklung und des Erreichten zu entrollen, so muß ich mir in zweierlei Hinsicht Beschränkung auferlegen. Einmal, weil die analytische Chemie wenn nicht der älteste, so doch einer der ältesten Teile der chemischen Wissenschaft ist, und ich deshalb zu weit ausholen müßte, wenn ich Vollständigkeit anstreben wollte, andererseits, weil vieles so allgemein bekannt ist, daß es Sie belästigen würde, wenn ich es — zumal in dem Kreise der engeren Fachgenossen — hier nochmals erörterte.

Ich will mich deshalb darauf beschränken, dem nachzugehen, was in der neuesten Zeit aus der Entwicklung der Gesamtwissenschaft heraus als Impuls auf die spezielle Entwicklung der analytischen Chemie gewirkt hat, sowie die Bedeutung zu besprechen, welche dieser Zweig der Chemie im praktischen Leben gewonnen hat.

Weiter möchte ich einleitend bemerken, daß ich mir, als ich begann, mich mit den nachfolgenden Darlegungen zu befassen, die Frage vorlegte, ob nicht die vor kurzen erfolgte Behandlung desselben Themas durch W. Böttger eine nochmalige Erörterung der hier in Betracht kommenden Punkte überflüssig mache. Dieser Autor hat nämlich im vorigen Jahre in der von Margosches herausgegebenen Sammlung von Monographien mit dem Gesamttitle: „die chemische Analyse“ seine Antrittsvorlesung: „Stand und Wege der analytischen Chemie.“ veröffentlicht. Er hat darin in erster Linie besprochen, wie die wissenschaftliche Behandlung analytischer Probleme sich entwickelt hat, und welche Punkte namentlich bei dem akademischen Unterricht in diesem Fache zu berücksichtigen sind. Neben dem Erreichten hebt er das Erstrebenswerte dabei hervor. Trotzdem ich in fast allen Punkten dem beipflichte, was Böttger ausführt, scheint mir eine Besprechung zumal in unserem Kreise schon deshalb nicht überflüssig, weil neben den rein wissenschaftlichen und pädagogischen Gesichtspunkten auch die der praktischen Anwendung und

der allgemeinen Stellung und Bedeutung der analytischen Chemie im öffentlichen Leben und in der Technik zu berücksichtigen sind.

Die analytische Chemie, nach der man unsere Wissenschaft ja früher Scheidekunst genannt hat, ist wohl von allem Anfang der Erforschung chemischer Probleme an eine wesentliche Grundlage gewesen, von der aus man in das unbekannte Land dieser Wissenschaft eindringen konnte.

Wenn sie auch auf der selbstverständlichen wissenschaftlichen Grundlage der Gesetzmäßigkeit des Naturgeschehens und seiner Gleichmäßigkeit unter den gleichen Bedingungen beruht, so war sie doch natürlich am Anfang auf die rein empirische Erfahrung und deren Verwendung in ihren Methoden angewiesen.

Sie lieferte in sehr vielen Fällen das Material, aus dem durch Sichtung und Ordnung unter großer Gesichtspunkte neue Gesetzmäßigkeiten erkannt und zu deren Erklärung Theorien aufgebaut werden konnten. Sehr häufig vergaß man dann auf dem Gipfel des erreichten, schönen, wissenschaftlichen Ergebnisses sich der untersten Stufen zu erinnern, die das unentbehrliche Fundament des ganzen Baues sind. So sei nur daran erinnert, daß z. B. unsere ganze Kenntnis der Atomgewichtszahlen im wesentlichen auf analytischem Wege erworben wurde, und daß Gesetzmäßigkeiten, wie Isomorphie, Isomerie, homologe Reihen, viele der bei der Aufstellung des periodischen Systems wichtigen Eigenschaften der Elemente nur mit Hilfe analytischer Erforschung der Zusammensetzung resp. des Verhaltens der Körper erkannt werden konnten.

In allen diesen Fällen ist und war die analytische Chemie nur Mittel zum Zweck. Es interessierte im wesentlichen nur die Erkenntnis, die man mit ihrer Hilfe gewinnen kann, nicht die Ausführung an sich und ihre Methodik.

Die Rolle der Analyse war und ist in Wissenschaft und Technik etwa eine ähnliche wie die des Rechnens im wissenschaftlichen und praktischen Leben. Das Interesse gilt dabei dem Resultat und fast nie der Methode. Daß auch diese Gegenstand wissenschaftlicher Behandlung sein kann und soll, wird trotzdem niemand leugnen wollen. Ich erinnere hier nur an die Einführung der Logarithmen in das Rechnen oder an die Differential- und Integralrechnung.

Die analytische Chemie hat es sich aber schon frühe gefallen lassen müssen, daß sie als dienende Magd betrachtet und vielfach nicht für voll angesehen wurde. Charakteristisch in dieser Hinsicht ist ein Ausspruch von Liebig, der einmal sagte: „Laßt doch die Mineralogen ihre Analysen machen, für Chemiker ist das keine Arbeit,“ und doch hat gerade er einen sehr großen Teil seiner Erfolge dem von ihm ersonnenen System der Elementaranalyse

1) Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Freiburg i. B. am 31./5. 1912.

organischer Körper zu verdanken, und ebenso hätte er nie die bahnbrechenden Anregungen auf dem Gebiete der Pflanzenernährung und künstlichen Düngung geben können, ohne die analytische Erforschung der Pflanzenaschen.

Das Interesse an der analytischen Chemie in wissenschaftlichem Sinne ist dann in einem weitgehenden Maße zurückgedrängt worden, als in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die synthetische Methode in der organischen Chemie ihre glänzenden Triumphe feierte, und dieser Zweig der Wissenschaft in jener Epoche fast die Alleinherrschaft gewann.

Trotzdem blieb die analytische Chemie immer das Gebiet, auf welchem der Anfänger in die praktische Betätigung des chemischen Arbeitens eingeführt wurde, weil gerade hier ein ausgebildetes System vorlag, weil hier die Möglichkeit gegeben war, die Richtigkeit und Exaktheit des Arbeitens zu kontrollieren und sich an scharfes Beobachten, sowie daran zu gewöhnen, sich über das Beobachtete Rechenschaft zu geben.

Wenn diese pädagogische Seite der analytischen Chemie auf unseren Hochschulen vielfach durchaus nicht zur vollen Geltung gelangt ist, und auch heute noch in dieser Hinsicht vieles zu wünschen übrig bleibt, so liegt das daran, daß der Unterricht in diesem grundlegenden Fache vielfach in die Hände junger unerfahrener und auch nur vorübergehend mit diesem Amte betrauter Assistenten gelegt und diesen fast völlig selbstständig überlassen wurde.

Und doch kann kein Zweifel darüber herrschen, daß eine tüchtige Schulung auf analytischem Gebiete für alle Arten praktischen Arbeitens in der Chemie eine außerordentlich schätzenswerte Grundlage bedeutet.

In jener Zeit der übermächtigen Alleinherrschaft der organischen Chemie entwickelte sich die ganze Richtung des chemischen Denkens nach einer den analytischen Fragen abgewandten Seite, wie z. B. die völlige Unterdrückung des dualistischen Gedankens in der chemischen Formelschreibung und Auffassung, wie die völlige Zurückdrängung des Äquivalentbegriffes beweisen, und es gerieten deshalb viele auf dem Wege der Erfahrung gewonnenen Errungenschaften auf dem Gebiete analytischer Praxis und vor allem des analytisch chemischen Denkens und Verstehens in weiten Kreisen der Chemiker in Vergessenheit.

Einen Umschwung wesentlichster Art bewirkte die neue Epoche der chemischen Wissenschaft, die etwa vom Jahre 1880 an mit einem stärkeren Betonen der anorganischen Chemie einsetzte und dann in Form der physikalischen Chemie ganz neue Gesichtspunkte kennen lehrte, welche auf alle Zweige der chemischen Wissenschaft einen großen Einfluß ausgeübt haben, und die namentlich für die eigentlich wissenschaftliche Behandlung der analytischen Chemie von fundamentaler Wichtigkeit sind.

Dies hat in klarer und überzeugender Weise Wilhelm Ostwald in seinem Buche: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie,“ dargelegt. Es ist ein großes Verdienst Ostwalds, die Vertreter der analytischen Chemie dadurch darauf hingewiesen zu haben, in welchem Maße die Ergebnisse physikalisch-chemischer Forschung ein neues Licht auf viele grundlegende

Fragen der analytischen Chemie zu werfen geeignet sind.

Von einschneidender Bedeutung in dieser Hinsicht ist vor allem die Erkenntnis gewesen, daß die chemischen Reaktionen nicht nur in einem Sinne verlaufen, sondern stets auch — wenn auch in vielen Fällen nur mit kaum merklicher Geschwindigkeit — in entgegengesetzter Richtung, so daß der Endpunkt immer nur einem Gleichgewichtszustand entspricht. In gleicher Weise ist hervorzuheben, wieviel klarer sich die Bedingungen des Verlaufes und der Vollständigkeit einer Fällung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der Bedeutung des Löslichkeitsproduktes erkennen lassen.

Weiter sei in diesem Sinne genannt: Der Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit, der uns zeigt, aus welchen Gründen die Filtrierbarkeit der Niederschläge häufig erst nach dem Stehen eintritt, die Begriffe der Okklusion und Adsorption, der Verteilungssatz und viele ähnliche Forschungsergebnisse, die uns die Bedingungen erkennen lassen, welche bei dem Prozeß des Auswaschens von wesentlichem Einfluß sind.

Und dann vor allem die Erkenntnis der Ionisierung der Elektrolyte beim Auflösen, die uns den Dualismus der analytischen Chemie wieder erweckt hat, die uns die Eigenartigkeit der Reaktionen eines Ions unabhängig von der Art der zufällig sonst noch vorhandenen Ionen verstehen lehrte, die uns einen festen Maßstab für die Stärke der Säuren und Basen in die Hände gab.

Ich kann und will mich hier nicht in Einzelheiten verlieren, sondern Sie nur auf die Tatsache hinweisen, daß die wissenschaftliche Seite der Behandlung analytischer Probleme einen ganz ungeahnten Impuls durch die Entwicklung der physikalischen Chemie empfangen hat.

Ich sage zunächst, die wissenschaftliche Behandlung und will damit andeuten, daß die Erfahrung in sehr vielen Fällen bereits die Bedingungen für die richtige Ausführung der einzelnen analytischen Operationen bei den einzelnen Körpern festgestellt, daß man auf empirischem Wege schon vieles erkannt hatte und in der Praxis berücksichtigte, was nun nur in ein neues Licht gestellt und dadurch verständlicher wurde.

Den von der physikalischen Chemie her an diese analytischen Probleme Herantretenden und ebenso den bisher ausschließlich mit Fragen der organischen Chemie Beschäftigten war das häufig nicht bewußt, weil eine etwas genauere Kenntnis der analytischen Chemie damals nur bei einem verhältnismäßig kleinen Kreise der wissenschaftlich tätigen Chemiker vorhanden war.

Heute ist die Erkenntnis dieser großen einfachen Gesetzmäßigkeiten ein wichtiges Hilfsmittel, um bei der Einführung in die analytische Chemie das Verständnis der einzelnen Methoden und der ganzen Art des Arbeitens zu fördern, und sie ist namentlich bei der Erforschung analytischer Probleme für die Fragestellung und Art der Durchführung von sehr großer Bedeutung, speziell in allen den Fällen, wo man eine relativ einfach gestellte und deshalb in ihren Gesamtverhältnissen überschaubare Frage studieren will. Bei der Übertragung der Ergebnisse solcher Studien auf die Verhältnisse der Praxis oder bei der unmittelbaren

Ausarbeitung von Methoden für bestimmte praktische Fragen wird man aber doch häufig einem so komplizierten System von den Verlauf der Reaktion und die Durchführung der Operationen beeinflussenden Faktoren gegenüberstehen, daß man den alten empirischen Weg nicht entlehnen kann. Aber man wird ihn heute immer gehen, ausgerüstet mit einem weitgehenden Verständnis für die auftretenden Erscheinungen und Ergebnisse, das wir der Gewohnheit verdanken, in physikalisch-chemischem Sinne zu denken.

In besonderer deutlicher Form tritt uns dies entgegen auf dem Gebiete der Maßanalyse. Hier handelt es sich meist nicht um Reaktionen, bei denen, wie bei der Gewichtsanalyse, ein Körper unlöslich ausgeschieden, oder, wie bei den gasvolumetrischen Methoden, gasförmig aufgefangen wird. In beiden letzteren Fällen darf man fast immer annehmen, daß die Umsetzung praktisch vollständig zu Ende geht, weil ja das eine Reaktionsprodukt immer aus der Flüssigkeit entfernt wird, und man nur solche Methoden bei analytischen Bestimmungen zur Anwendung bringen kann, bei denen eine merklich in Betracht kommende Löslichkeit des Niederschlages oder Gases nicht vorliegt. Bei der Maßanalyse haben wir sehr häufig Reaktionen, die sich in klar bleibenden Flüssigkeiten vollziehen, bei denen deshalb das Ende der gegenseitigen Einwirkung keineswegs immer dann eintritt, wenn die Reaktion, welche unter den Anfangsbedingungen die größere Reaktionsgeschwindigkeit hat (die eigentliche Reaktion des Vorganges), praktisch ganz zu Ende verlaufen ist. Der Gleichgewichtspunkt wird hier häufig schon wesentlich eher erreicht, und er wird vor allen Dingen in recht beachtenswerter Weise beeinflußt von allen im einzelnen Falle vorliegenden speziellen Verhältnissen: absolute Menge der zu bestimmenden Substanz, Verdünnung, zeitweiliger größerer Überschuß der Maßflüssigkeit, Anwesenheit anderer Stoffe usw. Daneben ist zu beachten, daß nicht selten neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen verlaufen, deren Betrag je nach den obwaltenden Umständen verschieden ist. (Dies kann auch bei der Gewichtsanalyse vorkommen — z. B. bei der Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung — ist aber seltener). Wird ein Indicator angewandt, so spielt auch dessen Natur resp. der chemische Vorgang, auf dem seine Wirkung beruht, und seine Beeinflussung durch die speziellen Verhältnisse in dem Einzelfalle eine gewisse Rolle.

Es kann deshalb in sehr vielen Fällen die Menge der zu bestimmenden Substanz aus dem verbrauchten Volumen der Maßflüssigkeit und deren bekanntem Gehalt nicht mit dem aus der theoretischen Formel für den Hauptvorgang sich ableitenden Faktor berechnet werden, sondern man muß den Wirkungswert der Maßflüssigkeit sehr häufig durch eine besondere Stellung mit bekannten Mengen einer derartigen Substanz von gleicher Art wie die zu untersuchende feststellen, und zwar unter möglichst genauer Einhaltung aller einzelnen Verhältnisse. Als ein Beispiel besonders deutlicher Art seien in dieser Hinsicht die oxydometrischen Bestimmungen mit Permanganatlösung erwähnt. Es herrscht heute Einstimmigkeit darüber, daß bei der Titration des Mangans mit Permanganat weder der theoretische Faktor noch ir-

gend ein anderer bestimmt Faktor zur Bezeichnung herangezogen werden kann, sondern daß man richtige Werte nur erhält, wenn man bei der Bestimmung in Erzen, ein Erz von gleichem Charakter, bei Ferromanganen ein solches zur Titerstellung benutzt.

Hinsichtlich der Titration von Eisen mit Permanganat ist jetzt gerade vor 50 Jahren im ersten Bande der Z. f. anal. Chem. von Lenssen & Löwenthal darauf hingewiesen worden, daß bei Gegenwart von Salzsäure die Reaktion wesentlich von der Theorie abweicht, und mein Vater hat schon damals darauf hingewiesen, daß man die schädliche Nebenreaktion auf ein für praktische Zwecke belangloses Maß herabdrücken kann durch Herbeiführen eines Gleichgewichtszustandes.

Wenn man jene Anfänge der Erkenntnis auf diesem Gebiete mit dem heutigen Zustande vergleicht, erkennt man leicht, um wieviel klarer uns diese ganzen Fragen heute vor Augen stehen, und in wieviel höherem Maße die Kenntnis und die Erkenntnis ihrer praktischen Berücksichtigung hinsichtlich dieser Dinge allgemein verbreitet ist.

Neben diesem die Grundlagen und die allgemeine Auffassung betreffenden Einfluß der physikalischen Chemie auf die analytische Chemie geht nun noch her eine große Reihe von Anregungen im einzelnen, die auch gerade der engeren Beziehung zwischen Physik und Chemie zu verdanken sind, welche die neueste Epoche unserer Gesamtwissenschaft charakterisiert.

Ein typisches Beispiel in dieser Hinsicht ist die Ausbildung der Elektroanalyse. Die Anfänge der Anwendung elektrolytischer Ausscheidung von Metallen zu ihrer quantitativen Bestimmung reichen bis in die Mitte der sechziger Jahre zurück. Aber, daß man damals, wenigstens in einigen Fällen, so vor allem beim Kupfer, zu brauchbaren Ergebnissen gelangen konnte, ist nur dem Umstand zu danken, daß in diesen Fällen die Elektrolyse auch bei verhältnismäßig sehr verschiedenen Bedingungen noch möglich ist. Jedenfalls fehlten damals noch alle wesentlichen Begriffe von dem Vorgange der Elektrolyse, aus denen wir heute die speziellen Versuchsbedingungen ableiten können, es fehlte an den nötigen Meßinstrumenten und an den geeigneten Stromquellen und den Mitteln, Stromstärke, Spannung, Stromdichte in geeigneter Weise für den betreffenden Zweck anzuwenden.

Wenn wir die heutigen Schnellelektrolysenmethoden mit den primitiven Methoden jener Anfangsepoke der Elektroanalyse vergleichen, so wird uns erst klar, welchen großen Einfluß auf diese Umgestaltung der praktischen Methoden gerade die Entwicklung unserer theoretischen Kenntnisse auf elektrolytischem Gebiete ausgeübt hat.

Ferner nenne ich, als durch die Anregung der physikalischen Chemie hervorgerufen, den weiteren Ausbau des anfänglich namentlich in der Mineralogie und der organischen Chemie ausgebildeten Prinzips der Identifizierung bestimmter Körper durch Bestimmung zahlenmäßig feststellbarer Konstanten. Hier hat man zu den einfachen Größen: Spezifisches Gewicht und Dampfdichte, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Löslichkeit, die man schon lange benutzt hat, neuordnungs noch eine Reihe anderer hinzugefügt: Viscosität,

Brechungsvermögen, Drehungsvermögen gegenüber dem polarisiertem Licht, elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung — auch das ganze Gebiet der Spektralanalyse gehört hierher. Dieses Prinzip der Bestimmung von Konstanten zur Charakterisierung auch in qualitativer Sinne, hat man dann von den physikalischen auch auf das chemische Gebiet übertragen und hat die bei bestimmten quantitativen Methoden erhaltenen Werte zur qualitativen Charakterisierung herangezogen. In besonders hohem Maße hat man das bei der Analyse der Fette getan, bei der man Jodzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, Unverseifbares, Acetylzahl usw. bestimmt. Aber auch das ganze Gebiet der Nahrungsmitteluntersuchung beruht hinsichtlich der Beurteilung in qualitativer Hinsicht, auf der quantitativen Bestimmung chemischer oder physikalischer Konstanten.

Durch die Anwendung dieses Prinzips, namentlich hinsichtlich der physikalischen Konstanten, ist man nun aber auch in die Lage gekommen, nicht nur die Körper selbst, sondern auch ihren Zustand zu charakterisieren, und die physikalische Chemie hat uns gelehrt, von welcher Wichtigkeit es ist, die Zustände und die Zustandsänderungen resp. den Reaktionsverlauf kennen zu lernen. So haben die Methoden, welche Feststellungen ermöglichen, ohne den Zustand zu ändern, eine neue Wichtigkeit erlangt. Daß man schon vor langen Zeiten unter Umständen das Bedürfnis nach solchen Methoden hatte, die an dem Zustande des Untersuchungsobjektes nichts ändern, zeigt die alte Erzählung über die Auffindung des archimedischen Prinzips, wobei es sich bekanntlich um die Ermittlung des Goldgehaltes in einer Krone handelte, die aber nicht beschädigt werden durfte. Ein sehr schönes Beispiel aus neuester Zeit, welche praktische Bedeutung diese Methoden haben, ist die Arbeit von Paul und Günther<sup>2)</sup> über die Bestimmung der sauer schmeckenden Bestandteile des Weines, in der die Vff. darauf hinweisen, daß nicht die titrierbare Menge freier Säure, sondern nur die Menge der wirklich vorhandenen Wasserstoffionen die Stärke des sauren Geschmackes bedingen kann. Während man durch Titrieren die Summe der ionisierten und undissozierten Säuremoleküle bestimmt, ist nur der wirklich dissozierte Anteil die Ursache des sauren Geschmackes. Methodisch ist hier also zu unterscheiden, die Bestimmung der wirklich in der unveränderten Flüssigkeit vorhandenen freien Wasserstoffionen von der Bestimmung der Menge der im Verlauf einer Titration im ganzen zur Sättigung gelangenden Wasserstoffionen.

Aber von der Bestimmung irgendwelcher Eigenschaften und Größen in einem bestimmten Zustand aus, also ohne verändernden Eingriff, ist nur ein fast selbstverständlicher Schritt weiter die Verfolgung der Veränderung eines ablaufenden Vorganges durch Bestimmung gewisser Konstanten in aufeinander folgenden Zeitpunkten.

Diese typische Forschungsmethode der physikalischen Chemie hat man ebenfalls in die analytische Chemie eingeführt. So kann man z. B. die Sättigung einer Säure durch Alkali oder die Fällung

von Schwefelsäure mit Chlorbarium usw. durch Leitfähigkeitsmessung verfolgen und an dem Knick der Kurve das Ende der Reaktion erkennen. So entscheidet man durch die Bestimmung der Halbwertkonstanten bei den radioaktiven Gasen, ob man es mit reiner Radiumemanation zu tun hat, oder ob ihr z. B. noch Thoriumemanation beigemischt ist. So kann man durch Schmelzdiagramme die Natur vorliegender Legierungen aufklären.

Durch diese Methodik und durch die der Petrographie entlehnte Methode krystallographisch-mikroskopischer Untersuchung im Dünnenschliff hat die moderne Metallographie Hilfsmittel gewonnen, mit denen man in einem bei der herkömmlichen Pauschalanalyse niemals erreichbaren Grade Einzelfragen beantworten kann, die in technischem Sinne häufig von wesentlichster Bedeutung sind.

Doch ich will abbrechen, Vollständigkeit kann ich bei der Kürze der Zeit weder erreichen noch erstreben. Selbstverständlich sind auch von anderen Seiten der Wissenschaften her Förderungen der analytischen Chemie in wesentlichem Maße erfolgt, da sich ja natürlich vieles, was anderweitig erkannt worden ist, zu analytischen Feststellungen verwerten läßt. Ich will mich darauf beschränken, zu erwähnen, daß die serologischen Forschungen neue Wege kennen gelehrt haben, das Blut resp. die Körpersäfte, verschiedener Tiere voneinander zu unterscheiden, daß man die Kenntnis des Vergärungsvermögens verschiedener Hefearten den verschiedenen Kohlenhydraten gegenüber zu deren Unterscheidung benutzt, daß man die Fähigkeit gewisser Pilze, bei ihrem Lebensprozeß die Entwicklung flüchtiger riechender Arsenverbindungen zu bewirken, zum Arsennachweis heranzieht, und ich will vor allem daran erinnern, daß sich eine ganze Reihe von Gruppenreaktionen der organischen Chemie, namentlich wenn sie gestatten, die betreffenden Gruppen zahlenmäßig festzustellen, zur analytischen Identifizierung sehr vieler organischer Körper verwerten lassen, wie ich schon oben angedeutet habe.

Schließlich will ich nicht unterlassen, auf die Entwicklung der mikrochemischen Methoden hinzuweisen, die ursprünglich sich an die Petrographie anlehnen, allmählich auch Ausführung von Reaktionen und neuerdings auch quantitative Bestimmungen in ihren Bereich gezogen haben.

Ich nenne noch weiter, ohne vollständig sein zu wollen, die Ausbildung der Gasanalyse durch Winkel, Heppel und andere, die Denstedtsche vereinfachte Elementaranalyse als Beispiel dafür, daß auch auf dem einfachen Wege der alten Analysenmethoden wesentliche Fortschritte zu verzeichnen sind, wobei ich mir versagen muß, auf die ungeheure Menge der kritischen Bearbeitung bekannter Methoden (zum Teil unter dem Gesichtspunkte der neueren Anschauungen), auf die Einführung organischer Körper als Fällungsmittel (wie Nitron, Benzidin, Dimethylglyoxim und sehr vieles andere) überhaupt auch nur andeutungsweise einzugehen.

Eine mächtige Förderung hat die analytische Chemie auch durch die Entwicklung der Technik erfahren, durch die es uns möglich ist, früher ganz ungeahnte Verfahren zu benutzen. Ich nenne hier, um nur einige beliebige Beispiele herauszuholen, nur die Calorimeterbombe bei der Bestim-

<sup>2)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheits-Amt 23, 1; 29, 1.

mung von Heizwerten, die elektrischen Öfen mit ihren einerseits hohen, andererseits fein regulierbaren Temperaturen, die Apparate aus Quarzglas usw.

Aber auch die Vervollkommnung der Herstellungsweise der gewöhnlichen chemischen Geräte in bezug auf Glasbläserei und Glasschliffe, auf Einteilung der Meßgeräte, die Verwendung besonderer widerstandsfähiger Glassorten für chemische Geräte und ebenso für Thermometer, die Ausbildung der Thermometer selbst, die Vervollkommnung der verschiedenen optischen Instrumente usw. gestattet uns, unsere Apparate in viel vollkommener Weise einzurichten und auszustalten.

Wenn wir so erkannt haben, daß die analytische Chemie im Rahmen der gesamten Entwicklung der Wissenschaft in verschiedener Richtung ausgebaut, in ihren wissenschaftlichen Grundlagen vertieft und in ihren Hilfsmitteln verfeinert und bereichert worden ist, so drängt sich uns nun auch die Frage auf, welche Stellung und Bedeutung die analytische Chemie heute im öffentlichen Leben, in Industrie und Handel gewonnen hat?

Als vor 64 Jahren mein Vater sein chemisches Laboratorium errichtete, das von jeher sich in ausgesprochenem Maße der analytischen Chemie gewidmet hat, da hatte er neben einem Unterrichtsassistenten einen Assistenten, mit dem er neben wissenschaftlichen Untersuchungen auch Analysen für Dritte ausführte. Es war dies, wenn nicht der erste, so doch einer der ersten Anfänge eines Untersuchungslaboratoriums in Deutschland. Damals begann auch erst unsere chemische Industrie eben sich zu entwickeln, und sowohl sie, als auch der Staat, resp. die Allgemeinheit, hatte damals nur ein geringes Bedürfnis nach weitgehenden chemischen Untersuchungen. Nur da, wo, wie beim Bergbau und dem Hüttenwesen ein unmittelbares Bedürfnis nach Gehaltsfeststellungen vorlag, waren gewisse Anfänge praktischer analytischer Tätigkeit vorhanden, die meist in der Ausübung der Probiermethoden auf trockenem Wege bestanden. Welch ein ungeheuerer Umschwung hat sich in dieser Hinsicht auch auf dem Spezialgebiete der analytischen Chemie vollzogen.

In dem Maße, wie sich unser Erwerbsleben und der Verkehr entwickelt haben, ist in früher ungeahntem Maße das Bedürfnis nach Kontrollen und Gehaltsfeststellungen, die nur auf chemisch-analytischem Wege durchgeführt werden können, entstanden.

Heute fragt der Landwirt nach dem Gehalte an Pflanzennährstoffen in seinen Düngemitteln, deren Preis sich nach dem analytisch festgestellten Werte richtet, und kauft ebenso seine Kraftfuttermittel auf Grund garantierter Gehalte. Sowohl für diese Kontrolle, als auch zur Gewinnung neuer Grundlagen rationeller Landwirtschaft, zur Beurteilung von Düngungs- und Anbauversuchen, zur Beurteilung der Bedürfnisse des Bodens an Dünger, wird in weitgehendem Maße der Dienst der analytischen Chemie verlangt. Ich brauche Sie nur auf die große Anzahl landwirtschaftlicher Versuchsstationen hinzuweisen, die speziell für diese Zwecke errichtet worden sind. In dem Maße, wie sich neben der Landwirtschaft die Industrie entwickelt und sie an Bedeutung überflügelt hat, ist auch bei dieser

in immer höherem Grade das Bedürfnis analytischer Kontrolle gewachsen. Nicht nur die eigentlichen chemischen Betriebe, deren Überwachung in bezug auf Ausbeute, Reinheit und Gehalt der Erzeugnisse ohne Analyse undenkbar ist, sondern auch fast alle anderen Industrien haben heute die Hilfe der chemischen Analyse nötig. Wenn wir in Deutschland den Aufschwung unserer Industrie zu einem großen Teil dem Umstände zu verdanken haben, daß wir verstanden haben, die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung in die Praxis zu übertragen, so war die Durchführung dieser ganzen Idee nur möglich, wenn wir auch überall sowohl bei dem, was wir produzieren, ständig Gehalt und Güte, sowie im Betrieb das Maß der Ausnutzung und der Ausbeute kontrollieren.

Doch es erscheint wahrlich überflüssig, in diesem Kreise solche Dinge zu erörtern. Ich will nur z. B. auf das Laboratorium der Firma Krupp hinweisen, um Ihnen vor Augen zu halten, in welchem Maße auch die analytische Chemie ein gewaltiger Faktor in unserer Industrie geworden ist.

Das ist zum Teil auch eine notwendige Folge des gewaltig gesteigerten Verkehrs, denn nicht mehr verarbeiten die Hütten nur ihre an Ort und Stelle gewonnenen Erze, sondern über alle Meere führen die Dampfer das Rohmaterial für unsere Industrie herzu, und der Handel legt bei seinen Geschäften den Gehalt an wertgebenden Stoffen zugrunde undwickelt sein Geschäft ab auf Grund der Analyse der Chemiker.

Groß ist die Zahl der Fachgenossen, die als selbständige Chemiker in eigenem Laboratorium ihre Kraft in den Dienst von Handel und Industrie stellen. Auch der Staat hat die Bedeutung der analytischen Chemie für Handel, Industrie und Technik anerkannt und ihr vielfach würdige Wirkungsstätten bereitet. Ich erinnere nur an das Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.

Neben dieser eben geschilderten Tätigkeit steht noch das weite Gebiet der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel und vieler anderer Dinge im Interesse des allgemeinen Publikums, zu deren Durchführung staatliche und kommunale, sowie private Laboratorien in großer Zahl bestehen. Schon sind wir in der Entwicklung so weit gelangt, daß sich die Vertreter der analytischen Chemie wieder in Sondergruppen von auf den einzelnen Spezialgebieten tätigen Fachgenossen zusammenschließen, so daß schon unsere Fachgruppe für analytische Chemie ein fast zu großer Rahmen geworden ist.

Auf der anderen Seite macht die Bedeutung der analytischen Chemie im internationalen Verkehr der Völker miteinander erforderlich, daß Methodik, Art der Ausführung, Maß der Anforderungen an die Genauigkeit, Beurteilungsnormen nicht in den verschiedenen Ländern zu verschieden ist. Es ist ein Zeichen für die Bedeutung der analytischen Chemie, daß auch für sie das Bedürfnis besteht, über Länder und Meere hinaus Vereinbarungen zu treffen.

Und wenn wir uns heute rüsten, auch von unserer Fachgruppe aus in diesem Jahre den Fachgenossen bei der Zusammenkunft jenseits des Ozeans Vorschläge zu unterbreiten zu gemeinsamer Arbeit und Vereinbarung, so ist auch das ein Beweis dafür,

daß die Analyse in dem Gesamtgebiete der Chemie ihre wichtigen Aufgaben hat, und ich glaube, Ihnen gezeigt zu haben, daß sie auch mit den anderen Gebieten der Chemie Schritt gehalten hat in der Entwicklung.

Wenn heute unser Gesamtverein zurückblickt auf die ersten 25 Jahre seiner Tätigkeit und die Entwicklung der Chemie in dieser Zeit, mit Freude und Stolz über das Erreichte, so können auch wir auf unseren Spezialgebieten diese Gefühle voll und ganz mit empfinden.

Wenn ich am Anfang gesagt habe, daß die analytische Chemie nicht Selbstzweck ist, und daß sie vielfach früher als dienende Magd zur Seite geschoben wurde, so können wir heute sagen: In der Zeit der Arbeitsteilung, der Ausbildung unseres ganzen Kulturlebens als eines Gebildes, in dem sich die verschiedenen Tätigkeiten der Menschen im Forschen und Schaffen wie ein kunstvolles Gewebe gegenseitig durchdringen und ergänzen, in dieser unserer Zeit ist die analytische Chemie ein Faktor von selbständiger Bedeutung geworden, den Landwirtschaft, Handel und Industrie, Publikum und Staat nicht mehr entbehren können, und in dem und durch den der Allgemeinheit zu dienen wir speziellen Vertreter dieses Zweiges der Chemie stolz sein dürfen.

[A. 144.]

## Über die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle.

Von Dr. C. PIEST,

Militärchemiker bei der Pulverfabrik bei Hanau.

(Eingeg. 21.8. 1912.)

Für viele Fakrikationszweige ist die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle und Holzcellulose von Wichtigkeit. Im Interesse der Fabrikation von Nitrocelluloseseseide liegt es, möglichst dünnflüssige, aber doch dabei an Nitrocellulose reiche Lösungen zu erhalten, um beim Auspressen der Lösungen aus dünnen Öffnungen mit möglichst geringem Druck auszukommen und möglichst gleichmäßige Fäden zu erhalten<sup>1)</sup>. Wird Baumwolle nur wenig stärker gebleicht als bei normaler Vorbereitung, so sind nach dem Nitrieren die daraus hergestellten Kollodiumlösungen viel dünnflüssiger als bei Verwendung von normal vorbereiteter Baumwolle<sup>2)</sup>.

Zur Herstellung von Kupferoxydammoniak-celluloseseseide darf nur normal vorbereitete oder nicht stark mit Alkalien behandelte, nicht zu stark gebleichte Baumwolle verwendet werden. Wird die Bleichung der Baumwolle zu energisch vorgenommen, so entsteht bei dem Auflösen in Kupferoxydammoniak nicht mehr eine viscose Masse, sondern ein dünnflüssiges Produkt, welches zur technischen Weiterverarbeitung auf Kunstseide nicht mehr geeignet ist<sup>3)</sup>.

Beltz<sup>4)</sup> gibt an, daß zur Herstellung von Viscoseseide gereinigter Holzzellstoff verwendet

werden soll, bei welchem die Kupferzahl nicht über 4 liegt.

Ferner wird auch die Viscosität von Schießwollösungen durch den Bleichungsgrad der Baumwolle beeinflußt. Es ist daher für die Fabrikation von Schießwolle und Kollodiumwolle von Wichtigkeit, den Bleichungsgrad der zu ihrer Herstellung benutzten Baumwolle zu kennen. Für Schießwolle wird normal vorbereitete Baumwolle verwendet. Das Aufbereitungsverfahren für Nitrierbaumwolle, und die Art der verwendeten Rohwolle trägt dazu bei, daß nicht immer eine normal vorbereitete Baumwolle von demselben Bleichungsgrad erhalten wird. Die Kupferzahl schwankt zwischen 0,50 und 2,80.

In den letzten Jahren sind verschiedene Methoden zur Bestimmung des Bleichungsgrades bekannt geworden. Um ein Urteil über die Beschaffenheit der Nitrierbaumwolle zu gewinnen, schien es zweckmäßig, vergleichende Bestimmungen der Nitrierbaumwolle verschiedener Firmen nach den verschiedenen Methoden auszuführen.

Ich habe in dieser Z. 22, 1215 (1909) unter Ziffer VIII die Bestimmung des Bleichungsgrades nach verschiedenen Methoden beschrieben und mich vorzugsweise mit solchen Baumwollen beschäftigt, welche durch Behandlung mit starker Chlorkalklösung, starker Natronlauge und durch Erhitzung mehr oder weniger stark angegriffen waren. Bei den nachfolgenden Versuchen habe ich vorzugsweise normal vorbereitete Baumwollen benutzt und auch stärker gebleichte und mercerisierte Baumwolle, ferner Hydrocellulose zu den Versuchen herangezogen.

Nach meinen Untersuchungen über Baumwollwachs (diese Z. 25, 396 [1912]) verbraucht bei Bestimmung der Säurezahl nach Vieweg das Baumwollwachs infolge Verseifung Natronlauge; andererseits besitzt das Baumwollwachs Reduktionsvermögen. Etwa 0,74% Ätherextrakt (der Baumwolle) entsprechen 1,23% Alkoholextrakt und 0,2 Säurezahl nach Vieweg und 0,87 Kupferzahl nach Schwalbe. Normal vorbereitete Baumwolle hat jedoch nicht über 0,2% Ätherextrakt, so daß der Einfluß des Baumwollwachses auf Säure- und Kupferzahl nicht sehr ins Gewicht fällt.

Schwalbe (diese Z. 23, 924 [1910]) hat schon auf die Fehler hingewiesen, welche sich bei der Bestimmung der Säurezahl bemerkbar machen. Die Unterschiede im Bleichungsgrade sind weniger gut erkennbar. Bei mercerisierter Baumwolle fällt die Säurezahl zu niedrig aus, weil bei der Mercerisation alkalilösliche saure Abbauprodukte der Cellulose neutralisiert werden und in Lösung gehen. Alkali wird nicht nur von Hydro- und Oxycellulose verbraucht. Je länger man Baumwolle mit  $1\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge kocht, desto höher wird die Säurezahl, während bei etwas längerem Kochen von Baumwolle mit Fehlingscher Lösung die Kupferzahl nicht erhöht wird. Nach mündlichen Mitteilungen glaubt Vieweg, daß durch Kochen auf dem Sandbade bessere Resultate erzielt werden. Ich habe daher auch die Bestimmung der Säurezahl zu den vergleichenden Versuchen herangezogen.

Es ist schon früher (diese Z. 22, 1215 [1909]) darauf hingewiesen, daß auch der Holzgummigehalt der Baumwolle Schlüsse auf den Bleichungsgrad zuläßt.

<sup>1)</sup> Piest, Die Cellulose, S. 35.

<sup>2)</sup> Diese Z. 24, 968 (1911). Tabelle II.

<sup>3)</sup> Kunststoffe 1911, 301. Ost., diese Z. 24, 1892 (1911).

<sup>4)</sup> Kunststoffe 1912, 41.