

Gönner, Freund und Vater seinen Mitarbeitern, hilfsbereit für jeden, der zu ihm kam. Wie mancher Student fand in seinem Haus seinen Mittagstisch gedeckt; der Liebigstipendienverein war sein Werk; an der Stätte seiner langjährigen Wirksamkeit, in Essen, steht das prächtige Hans-Goldschmidt-Museum, das er, als er von dort schied, der Stadt seines langjährigen Wirkens schenkte. Seine ideale Gesinnung bezeugt, um nur ein Beispiel zu erwähnen, seine Auffassung vom Verhältnis des Arbeitgebers zum Arbeitnehmer in einigen Zeilen, die er auf Wunsch einer stark gelesenen Zeitschrift einmal schrieb: „Die Stunden, die ich mit meinen alten Arbeitern und Meistern, diesen einfach denkenden Menschen, zusammen gewesen bin, gehören zu den besten meines Lebens.“

Beglückend für seine Mitmenschen war die stets freundliche Stimmung des Mannes, der keine Laune und Ungerechtigkeit kannte. Schlagfertig und geistreich waren oft die fröhlichen Worte, die er uns schenkte. Als vor dem Patentamt — damals hatte der alte Wedding den Vorsitz — sein Thermitpatent nicht erteilt werden sollte, als man ihm entgegenhielt: „Sehen Sie, Herr Doktor, Sie zünden das Gemisch an und es brennt weiter, das ist doch keine Erfindung; wenn Sie eine Zigarre anzünden, brennt sie auch weiter“, sagte Goldschmidt trocken: „Nur kann man mit einer brennenden Zigarre keine Schienen schweißen“, was wohl eingeleuchtet haben muß, denn nach vielen Jahren, als die Aluminothermie eine Weltindustrie und Goldschmidt ein großer Mann geworden, sagte der Patentvorsitzende von damals: „Kollege Goldschmidt, Gott sei Dank, daß wir Ihnen damals das Patent erteilten. Was hätten wir uns blamiert!“ Als Goldschmidt während des Krieges den Vorsitz der Bunsengesellschaft führte, überreichte er drei Gelehrten die Bunsenmedaille, darunter auch an Bosch von der „Badischen“, und als er dessen Verdienste würdigte, in jener Zeit, wo ringsherum die Feinde um uns tobten, und der Deutsche nur als „Boche“ bezeichnet wurde, meinte Professor Goldschmidt im Hinblick auf Bosch, „Monsieur le sur-boche“ werden ihn die Franzosen in Zukunft nennen. Prompt brachte ein Berliner Blatt den Bericht über die Tagung mit der großen Überschrift „Monsieur le sur-boche“. Es war Goldschmidts Kunst, in Verhandlungen, wenn die Gegensätze noch so hitzig aufeinander prallten, durch ausgleichende Worte und sein gewinnendes Wesen die Wogen zu glätten, eine Gabe, die seinem friedfertigen Charakter so ganz entsprach. Bescheidenheit, Dankbarkeit gegen jede Aufmerksamkeit, Güte und hohe Ideale waren die Grundzüge dieses Mannes, der jetzt von uns geschieden ist.

Hans Goldschmidt wurde am 18. Januar 1861 als zweiter Sohn des Begründers der Weltfirma Theodor Goldschmidt in Berlin geboren. Er besuchte das Gymnasium in Altenburg und widmete sich dem Studium der Naturwissenschaften unter besonderer Berücksichtigung der Chemie. Goldschmidt ließ sich zunächst auf der Universität Heidelberg immatrikulieren, siedelte dann nach Berlin über, war vorübergehend in Leipzig und ging später wieder nach Heidelberg, wo er im Bunsenschen Laboratorium arbeitete, und am 7. Juni 1886 von der philosophischen Fakultät zum Dr. phil. promoviert wurde. Im Anschluß hieran beschäftigte sich der junge Gelehrte noch einige Semester mit dem Studium der Chemie und Elektrochemie in Heidelberg, Straßburg und auf der Technischen Hochschule in Charlottenburg. Er unternahm mehrere längere Auslandsreisen. Mit reichem Können und Wissen ausgestattet, trat Dr. Hans Goldschmidt im Jahre 1888 als Teilhaber in die Chemische Fabrik Theodor Goldschmidt ein. Im Jahre 1916 schied er aus seinem väterlichen Werk aus, begleitet von der Liebe und Anhänglichkeit aller Arbeiter, Meister und Beamten, die mit ihm gearbeitet haben.

Alle im Laufe der Jahre aus der Feder von Professor Goldschmidt veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten liegen als „Gesammelte Veröffentlichungen“ in einem stattlichen Bande vor¹⁾. Ein Büchlein „Der Chemiker“²⁾ erschien von ihm zur Berufsberatung junger Chemiker. Zu seinem 60. Geburtstag, vor zwei Jahren, sammelte sich ein kleiner Kreis von Freunden und Kollegen, die Wertschätzung und Dankbarkeit für den Jubilar vereinte und ihm als „Beiträge zur Metallurgie“³⁾ Arbeiten brachten, die seinen Anregungen oder seiner Mitarbeit entstanden sind. Für diese Aufmerksamkeit seiner Freunde hatte Goldschmidt ein dankbares Herz. Unvollendet liegt auf seinem Schreibtisch ein Büchlein „Erinnerungen aus meinem Leben“, eine aluminothermische Monographie, die seinen Freunden und Kollegen viel gebracht hätte.

So ist Goldschmidt für uns geschieden, viel zu früh für seine Mitarbeiter und für die deutsche Chemie, deren Führer er war. Am

26. Mai haben wir ihn auf seinem Gute in Paulinenaue zur letzten Ruhe gebettet. Professor Hahn, Berlin, legte an seinen Grabe Kränze nieder und sprach im Namen der Deutschen chemischen Gesellschaft, der Bunsengesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker, auf deren Tagungen er stets ein geringesehener Teilnehmer gewesen ist.

Wir trugen einen großen Mann zu Grabe, und uns war er mehr.
[A. 133.]

Über colorimetrische Methoden mit Hilfe der Wilhelm Ostwaldschen Farbnormen.

Von F. V. v. HAHN, Hamburg.

(Eingeg. 26./4. 1923.)

1. Die stetig wachsende Teuerung der Chemikalien und die Steigerung der Arbeitslöhne für das Laboratoriumspersonal lassen es angezeigt erscheinen, die Aufmerksamkeit besonders solchen analytischen Methoden zuzuwenden, die einerseits wenig Chemikalien erfordern, andererseits in möglichst kurzer Zeit auszuführen sind. Aus diesen Erwägungen heraus sind eine Reihe Analytiker darauf gekommen, zu versuchen, die Methoden der Colorimetrie in stärkerem Maße, als bisher üblich war, für die Analyse zu verwenden. Diese Methoden haben sich bis jetzt nicht der allgemeinen Beliebtheit der Fachgenossen erfreut, besonders wohl aus dem Grunde, daß man stets eine große Serie von Vergleichsflüssigkeiten herstellen mußte, daß diese sich nicht lange gebrauchsfähig hielten, und bei etwa erforderlicher Eingabelung in sehr enge Grenzen die Arbeit des richtigen Verdünnens dann schwierig war, wenn man von vornherein nicht wußte, in welchen Grenzen der Gehalt des zu untersuchenden Stoffes liegen wird.

Auch bei der Verwendung der Colorimetrie bei physiologischen und biologischen Arbeiten, wo sie viel häufiger unumgänglich sind, als bei chemischen Arbeiten, zeigten sich die angeführten Nachteile; verwendet man aber statt der Serien von Vergleichsflüssigkeiten, wie es im chemischen Laboratorium üblich ist, Farbkeile mit variierender Schichtdicke (z. B. nach Authenrieth), so hat man außer dem erheblichen Preis derselben den Nachteil zu tragen, daß man einerseits zu jeder Bestimmungsart einen besonderen Farbkeil benötigt, ferner daß diese leicht im Licht ausbleichen, wohl auch zum Teil nicht genau den Farbton der zu untersuchenden Lösungen treffen, da sie ja mit Farbstoffen, die chemisch von den zu untersuchenden Substanzen verschieden sind, gefüllt sind.

2. Die seit einigen Jahren vollendete Farblehre Wilhelm Ostwalds bietet nun eine lang entbehrte Handhabe, Farben quantitativ zu messen; es soll hier auf das Verdienst Ostwalds, eine Farbharmonelehre geschaffen zu haben, über die bisher die Urteile nicht einheitlich ausgefallen sind, nicht eingegangen werden. Ein unbestreitbares Verdienst ist es aber, daß er uns die Möglichkeit geschaffen hat, in einfachster Weise eine Farbe genau so scharf zu definieren, wie wir den Ton akustisch oder eine Stoffkonstante physikalisch-chemisch zu definieren gewöhnt sind. Diesen Vorteil, daß man schriftlich quantitative Angaben über Farben machen kann, die der Leser sich dann sofort reproduzieren kann, kann man sich nun bei der Colorimetrie zunutze machen. Man kann nämlich statt der gefärbten Vergleichsflüssigkeiten Farbaufstriche verwenden, die in hervorragender genauer Ausführung als Farbnormen („Farb- und Grauleitern“) durch den Verlag Unesma, Leipzig, Kantstr. 17, und der Firma Janke & Kunkel, A.-G., Köln, in den Handel gebracht werden; diese Farbnormen stehen unter der dauernden Kontrolle der Energiewerke in Großbothen (Sa.).

3. Zunächst handelte es sich darum, einen möglichst einfachen Apparat zu ersinnen, mit dem man im Laboratorium die colorimetrischen Messungen ausführen kann. Einer Anregung von Herrn Dr. P. Wolski, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, folgend, habe ich einen Apparat konstruiert, der in der beifolgenden Skizze veranschaulicht wird¹⁾. Er besteht aus einem Stativ a, in dem sich ein Blechtubus b ohne jedes Linsensystem, ferner ein Kasten c und ein offener kleiner Behälter d befinden. An dem Tubus, der oben eine Okularöffnung (mit Deckeinrichtung für das

¹⁾ Eine ähnliche Methode, wie die vorliegende, hat Dr. Abraham Adler in der Berliner klinischen Wochenschrift (1922, S. 1942) veröffentlicht, aus der es scheinen möchte, als ob Dr. Adler der geistige Vater dieses Gedankens wäre. Der Sachverhalt ist jedoch der, daß Herr Dr. Adler auf einem von mir geliehenen Farbmesser, den er „verbessert“ hat, seine Untersuchungen ausgeführt hat. Die Verbesserungen bestehen darin, daß er den Lichtschutz der Cuvette (s. a. Kasten c) fortgelassen hat; außerdem hat er eine künstliche Lichtquelle unmittelbar vor dem Apparat angebracht, wodurch eine gleichmäßige Beleuchtung unmöglich ist. Wie man aus den späteren Auseinandersetzungen sehen wird, ist der Apparat „nach Dr. Adler“, den die Firma Otto Preßler in den Handel bringt, nicht brauchbar.

¹⁾ Im Selbstverlag der Th. Goldschmidt-A.-G. Essen 1914.

²⁾ Die akademischen Berufe, Bd. VII. Furche-Verlag, Berlin 1919.

³⁾ Herausg. von O. Neuß. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1921.

nicht beobachtende Auge e) trägt, befindet sich ein seitlicher Schlitz f, der der Aufnahme von Farbfiltern dient, ferner am unteren Ende eine quadratische Objektöffnung. Der Kasten c hat eine obere Fläche g von der Breite der leiterförmig angeordneten Wilh. Ostwaldschen Farbnormen; in dieser Fläche befindet sich genau unter der Objektöffnung des Tubus eine quadratförmige Öffnung. An der einen Seite des Kastens ist eine lichtdichte Klapptür angebracht; durch die man die Cuvette j mit der zu untersuchenden Flüssigkeit einschieben kann. Die Cuvette wird so eingeschoben, daß sie über einer quadratischen Öffnung steht, durch die von unten das Licht in die Flüssigkeit einfällt. Der zur Aufnahme von Normalweiß dienende kleine Kasten d ist in einer kardilianischen Aufhängung am Stativ befestigt und so nach allen Seiten drehbar; er hat einen nach innen passenden Deckel der einerseits bei Nichtgebrauch das Normalweißpulver (Calciumcarbonat) vor Verschmutzung schützt, andererseits eine vollständige plane Oberfläche des Pulvers gewährleistet. Bei Verwendung von Normalweißaufstrichen wird die betreffende Karte in das Kästchen a eingelegt.

4. Das Prinzip der Messung ist nun folgendes: Die Normalweißfläche enthält bei günstiger Beleuchtung (Nordlicht) quantitativ dieselbe Lichtmenge wie die auf der Oberfläche des Kastens liegende Farbleiter. So erhält auch die Flüssigkeit, die in die Cuvette bis zu einer bestimmten Schichtdicke eingefüllt wird, das gleiche Licht von unten, wie die Farbfläche der Leiter von oben. Sieht man nun durch den Tubus, so erblickt man jedesmal zwei Farbenflächen der Leiter und dazwischen die als Fläche erscheinende von unten beleuchtete Flüssigkeit. Man verschiebt nun die Farbleiter, deren „Reinheit“ man passend gewählt hat, so lange, bis eine der beiden Farbtäfelchen der Leiter und die angrenzende „Flüssigkeitsfläche“ die gleiche Farbe hat. Man liest dann die Nummer der betreffenden Farbe ab; diese ist auf den Leitern so aufgedruckt, daß man sie auch durch den Tubus erkennen kann. Bei einiger Übung kann man halbe, auch viertel Intervalle zwischen zwei Leiterstufen sicher schätzen.

Nach Wilhelm Ostwald besteht jede „Farbe“ aus einer Schwarzkomponente S, einer Weißkomponente W und einem Anteil Vollfarbe V. Betrachtet man z. B. die Konzentrationsreihe einer Bleisulfidserie, wie sie für colorimetrische Zwecke benutzt wird, so meint man große Unterschiede im Farbton zu erkennen. Tatsächlich ändert sich dieser fast gar nicht. Lediglich der Schwarzgehalt und Weißgehalt der Lösungen erfährt bedeutende Änderungen. Diese kann man natürlich auch mit den bunten Farbleitern messen; viel einfacher jedoch bestimmt man diese unter Anwendung der sogenannten Grauleitern. Diese enthalten graue Flächen, deren Schwarz- und Weißgehalt genau bestimmt ist. Für vorliegende Zwecke sind die 24stufigen Grauleitern, deren Fläche einen Weißgehalt von 15,2–68,1% oder von 2–95% haben, am empfehlenswertesten. Diese werden ebenso wie die bunten Normen durch den Verlag Unesma in den Handel gebracht. Das Prinzip der Messung ist dann folgendes: Man beobachtet einmal die Lösung durch ein Farbfilter gleicher Farbe wie die Lösung. Der Weißanteil und der Vollfarbgehalt erscheinen dann dem Auge ebenso gefärbt, wie der Weißgehalt der zum Vergleich benutzten Grauleiterfläche; so läßt sich die Summe $W + V$ bestimmen. Dann schiebt man in die Öffnung des Tubus ein Glasfilter von der Gegenfarbe der zu untersuchenden Farbe ein. Nun passiert nur der Weißanteil der Flüssigkeit das Farbfilter und wird mit dem Weißgehalt der Grauleiter verglichen. Aus den Daten $W + V$ und V kann man die quantitative Zusammensetzung der Flüssigkeitsfarbe errechnen (siehe untenstehendes Beispiel). Bei einer Untersuchung benötigt man also lediglich die sieben Farbfilter und für alle gefärbten Lösungen, die überhaupt vorkommen können, nur eine Farbnorm, nämlich eine Grauleiter. Welche Ersparnis darin gegenüber den vielen Farbkeilen des Authenriethschen Apparates liegt, ist einleuchtend.

5. Die Einzelheiten der Messung seien in einem Beispiel erläutert: Es handelt sich z. B. um die Bestimmung von Spuren von Mangan. Man benutzt dazu die Crumsche Reaktion; man versetzt 10 ccm der Lösung des Mangansulfates mit 0,5 g Bleisuperoxyd (manganfrei) und 5 ccm normaler Salpetersäure. Es entsteht nach kurzem Kochen die violettrote Permangansäure. Nun richtet man den Farbmesser für die Bestimmung ein. Zuerst hebt man nach vorhergegangenem, starkem Druck auf den Deckel des Normalweißkästchens diesen vorsichtig ab. Dann setzt man die leere Cuvette in den Kasten ein, legt auf die Oberfläche an die Stelle, wo später die Farbleiter liegen soll, das dem Apparat beigegebene Vergleichskästchen mit Normalweiß, dessen Deckel man ebenfalls nach kräftigem Eindrücken vorsichtig entfernt hat, und dreht das untere Normalweißkästchen so lange hin und her, bis die Helligkeit beider Flächen gleich groß erscheint. Dann entfernt man das Vergleichskästchen, pipettiert in die Cuvette 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit ein und schiebt in den Schlitz am Beobachtungstubus das Farbfilter Nr. 2a, das mit der Lösung gleich-

farbig ist. Daß man die richtigen Farbfilter benutzt, erkennt man einmal an den aufgedruckten Nummern der Farbtöne, die für das Filter als Sperr- und Paßfilter dienen, andererseits daran, daß bei richtig gewähltem Filter die Fläche der Grauleiter und die „Farbfläche“ der Lösung gleichen Farbton haben. Nun schiebt man auf der Oberfläche des Kastens die 24stufige Grauleiter solange hin und her, bis man die Graufäche gefunden hat, die mit der „Flüssigkeitsfläche“ gleiche Helligkeit hat. Es sei dies die Fläche mit dem Weißgehalt von 98%. Nun vertauscht man das gleichfarbige Filter 2a mit dem gegenfarbigen Filter 5 und richtet wieder die Grauleiter auf gleiche Helligkeit mit der „Flüssigkeitsfläche“ ein; hierbei ergibt sich die Stufe mit 33% des Weißgehaltes. Die Flüssigkeit in der verwendeten Schichtdicke hat also den Gehalt von $V + W = 98\%$, $W = 33\%$, demnach 65% V und 2% S. In der weiter unten angeführten Tabelle 2 findet man für dieses Verhältnis den Wert von 200 mg Mn im Liter.

6. Im folgenden sollen nun verschiedene Tabellen einiger analytisch wichtiger colorimetrischer Untersuchungen mitgeteilt werden. Diese sind empirisch bestimmt worden. Den Angaben liegen die Ausmaße

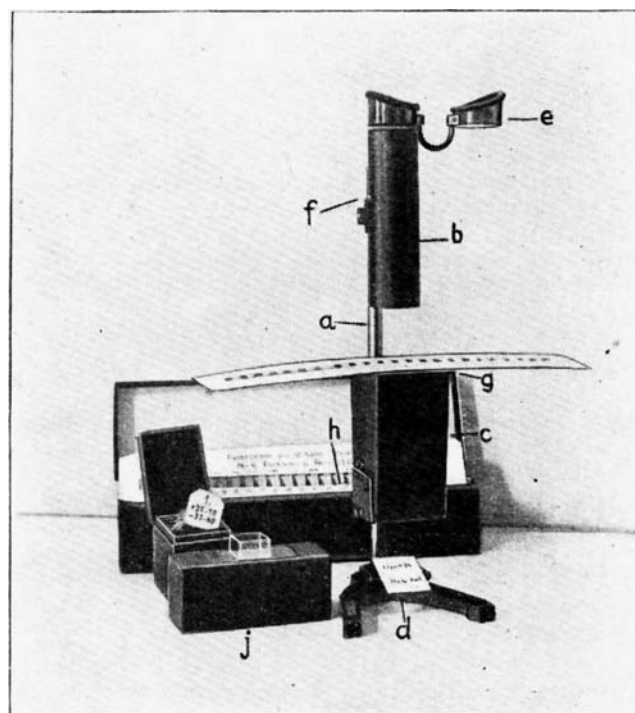


Fig. 1. Farbmesser. Farbmesser nach Dr. v. Hahn. Gebaut von Janke & Kunkel, A.-G., Köln a. Rh.

des von der Firma Janke & Kunkel, A.-G., Köln, zu beziehenden Farbmessers zugrunde²⁾. Die Schichtdicke der Flüssigkeit in der „Normalcuvette“ beträgt 9,34 mm, wenn 5 ccm der Lösung eingefüllt sind.

Es lassen sich natürlich beliebig viele Stoffe³⁾ colorimetrisch auf diese Weise bestimmen, so z. B.

Mn^{++} , Fe^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , NH_4^+ , CN^- (resp. CNS^-), S' , NO_3^- .

Hier sollen nur die Tabellen für die Bestimmung von Kupfer, Mangan und Blei folgen. Weitere Tabellen werden an anderer Stelle⁴⁾ veröffentlicht werden.

I. Kupferbestimmung.

Zur Bestimmung größerer Kupfermengen (1–0,1%) dient die Färbung des Kupfer-Ammoniaks. Man verfährt im einzelnen so, daß man 5 ccm der zu untersuchenden Lösung (eventuell nach Verdünnen in bekanntem Verhältnis) mit 5 ccm 10prozentiger Ammoniaklösung versetzt. Von dem durchgeschüttelten Gemisch werden 5 ccm in die Cuvette eingefüllt. Der Farbton ergibt sich nach der Ostwaldschen Bezeichnungsweise als Nr. 58 (3. Ublau). Es dient daher als Paßfilter das Farbfilter 3, als Sperrfilter das Farbfilter 2.

²⁾ D. R. G. M. 825 858.

³⁾ „Ztschr. f. analytische Chemie“ und „Wissenschaft und Industrie“.

⁴⁾ Der Verfasser wurde in entgegenkommendster Weise durch die Firma E. Palm, Freiburg i. Br., die die Reagentien zu allen colorimetrischen Untersuchungen in wünschenswerter Reinheit in den Handel bringt, unterstützt, wofür er auch an dieser Stelle danken möchte.

Tabelle 1.

3. Ublau 58 mg Cu in 100 ccm	Paßfilter 3	Sperrfilter 2	W	S	V
50	95	95	95	5	0
100	94	57	57	6	37
150	92	37	37	8	55
200	90	20	20	10	70
250	89	17	17	11	72
300	86	9	9	14	77
350	85	7	7	15	78
400	83	3,5	3,5	17	79,5
450	81	2	2	19	79
500	77	2	2	23	75
550	74	2	2	26	72
600	72	2	2	28	70
650	70	2	2	30	68
700	68	2	2	32	66
750	66	2	2	34	64
800	64	2	2	36	62
850	61	2	2	39	59
900	57	2	2	43	55
950	56	2	2	44	54
1000	55	2	2	45	53

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß z. B. eine Zehntel-Normal-lösung eines Kupfersalzes den Farbgehalt $W = 8\%$, $S = 14,5\%$, $V = 77,5\%$ hat.

Für kleinere Kupfermengen bedient man sich der Färbung des Kaliumkupferferrocyanides, deren Tabelle an anderer Stelle mitgeteilt werden wird.

II. Manganbestimmung.

Zur Bestimmung des Mangangehaltes dient die Crumsche Reaktion. Da diese nur bei Abwesenheit von Chlorionen einen brauchbaren Wert ergibt, fällt man diese vor der Ausführung der Reaktion durch Zusatz von Silbernitrat und Abfiltrieren des gebildeten Chlorsilbers aus. Die Bestimmung geschieht, wie oben erwähnt, so, daß man 10 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 0,5 g manganfreiem Bleisuperoxyd versetzt und 5 ccm doppelnormale Salpetersäure hinzufügt. Nach etwa 2 Minuten dauerndem Kochen wird die Lösung einige Minuten absetzen gelassen, und die klare überstehende Lösung sofort in die Cuvette eingefüllt. Der Farbton ist Nr. 33, so daß man als Paßfilter das Farbfilter 2a, als Sperrfilter das Farbfilter 5 wählt.

Tabelle 2.

3. Rot 88 mg Mn 100 ccm	Paßfilter 2a	Sperrfilter 5	W	S	V
5	95	50	50	5	45
10	95	37	37	5	58
15	95	34	34	5	61
20	95	30	30	5	65
25	95	27	27	5	68
30	95	25	25	5	70
35	95	23	23	5	72
40	95	21	21	5	74
45	95	19	19	5	76
50	95	17	17	5	78
55	95	16	16	5	79
60	95	15	15	5	80
65	95	14	14	5	81
70	95	13	13	5	82
75	95	11,5	11,5	5	83,5
80	95	10	10	5	85
85	95	9	9	5	86
90	95	8	8	5	87
95	95	7	7	5	88
100	95	5	5	5	90

Man sieht, daß die Methode bis zu sehr kleinen Konzentrationen des Mangans verwendet werden kann (0,005%), was mit anderen analytischen Methoden nur schwer möglich ist.

III. Bleibestimmung.

Als Bestimmungsform wird das Sulfid PbS verwendet. Da dieses nur in kolloider Lösung verwendet werden kann, ist man auf sehr geringe Konzentrationen, in denen dieses ein stabiles Sol bildet, angewiesen. Da die kolloiden Lösungen leicht durch Elektrolyte ausgeflockt werden, muß man möglichst neutrale und neutralsalzfreie Lösungen verwenden. Wenn solche nicht vorliegen, setzt man vor der Reaktion ein Schutzkolloid, am besten Gummi arabicum-Lösung, zu.

Die Ausführung der Reaktion ist folgende: Zu 5 ccm der zu untersuchenden Lösung fügt man 5 ccm gesättigtes frisches Schwefelwasserstoffwasser (oder 3 ccm und 2 ccm einer 5%igen Gummi arabicum-Lösung) zu. Man bringt sofort nach dem Umschütteln 5 ccm in die Cuvette. Sollte die Schutzkolloidlösung (z. B. bei Verwendung von Gelatinelösung) nicht farblos sein, so bestimmt man in einem blinden Versuch (2 ccm Schutzkolloidlösung + 5 ccm Wasser + 3 ccm Schwefelwasserstoffwasser) den Farbton dieser Lösung und zieht ihn von dem mit den Bleilösungen erhaltenen Wert ab.

Der Farbton des Bleisulfidsoles ist Nr. 13 (1. Kreß), als Paßfilter dient das Farbfilter 2, als Sperrfilter das Farbfilter 3a. Bei dieser Arbeitsweise ergeben sich die Werte unter B. Will man konzentrierte Lösungen untersuchen, so nimmt man 1 ccm der zu untersuchenden Lösung und 9 ccm Schwefelwasserstoffwasser; dann gelten die Werte A; für sehr verdünnte Lösungen nimmt man 9 ccm der zu untersuchenden Bleilösung und 1 ccm des Schwefelwasserstoffwassers und benutzt die Werte unter C. Bei letzterer Bestimmungsweise achtet man darauf, daß die Lösung vor dem Einfüllen in die Cuvette noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht.

Tabelle 3.

1. Kreß 18 mg Pb in 100 ccm			Paßfilter	Sperrfilter	W	S	V
A	B	C	2	3a			
10	2	1,1	95	72	72	5	23
15	3	1,65	95	57	57	5	38
20	4	2,2	95	50	50	5	45
25	5	2,75	85	27	27	15	58
30	6	3,3	86	25	25	20	55
35	7	3,85	75	22	22	25	53
40	8	4,4	70	15	18	30	52
45	9	4,95	64	16	16	36	48
50	10	5,5	57	15	17	43	42
55	11	6,05	53	13	18	47	40
60	12	6,6	49	11	11	51	38
65	13	7,15	45	10	10	55	35
70	14	7,7	42	9	9	58	33
75	15	8,25	38	9	9	62	29
80	16	8,8	35	9	8	65	26
85	17	9,35	32	7	7	68	25
90	18	9,9	30	7	6	71	23
95	19	10,45	30	7	2	77	21
100	20	11,0	17	2	2	83	15

Nach dieser Methode kann man also Lösungen mit einem Bleigehalt von $\frac{1}{1000}\%$ noch sicher untersuchen.

Hat man noch verdünntere Flüssigkeiten zu untersuchen, so kann man größere Schichtdicken anwenden. Zu den Farbmessern werden auch 10 cm hohe, in Millimeterabständen graduierte Cuvetten geliefert, die z. B. eine Bleibestimmung an Lösungen mit 0,0001% Bleigehalt ermöglichen.

Da diese Tabellen lediglich zeigen sollen, wie vielseitig die W. Ostwaldschen Farbnormen als Grundlage einer neuen Colorimetrie ohne Vergleichslösungen benutzt werden können, ist auf die analytische Seite insofern kein Nachdruck gelegt worden, als z. B. nicht festgestellt wurde, ob irgendwelche Ionen, die gleichzeitig mit vorhanden sein können, Änderungen der Farbe ergeben; die vorliegenden Zahlen sind also zunächst nur für reine Salze des betreffenden Metalles ohne weiteres gültig. Selbstverständlich lassen sich noch viele andere Untersuchungsarten in derselben Weise ausführen. Das Anlegen der empirischen Tabellen für eine beliebige Bestimmung geschieht am besten so, daß man in den hier gewählten Intervallen von 100 mg bis 1 mg pro 100 ccm ungefähr 8 Konzentrationen colorimetrisch ausmisst. Die erhaltenen Werte trägt man in ein Gibbssches Dreieckskoordinatensystem ein, das man erhält, wenn man in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks die Werte 100% W, 100% S und 100% V, in die gegenüberliegenden Kanten die Werte 0% W, 0% S und 0% V einträgt. Für jedes Verhältnis von W:S:V gibt es nur einen Punkt in der graphischen Darstellung. Man kann leicht die zwischen den gegebenen Werten liegenden Punkte durch Interpolieren ermitteln. Die Fig. 2 zeigt die Colorigramme für die drei ausgeführten Bestimmungen von Kupfer, Mangan und Blei.

7. Zum Schluß sei noch eine Verfeinerung der Methode angeführt, die sich aus der Mitverwendung einer Polarisationsrichtung am Farbmesser ergibt. An dem oben beschriebenen Apparat befinden sich zwei Gewindestücke, nämlich an der unteren Fläche des Kastens und an der Okularöffnung des Tubus. An ersteren läßt sich ein Polarisator, an letzteren ein Analysator mit Teilkreis anschrauben. Diese

Einrichtung dient dazu, die Helligkeit der Normalweißfläche genau auf die Helligkeit an der Stelle, wo die Normalleitern liegen, einzustellen. Zu diesem Zwecke legt man an die Stelle der Farbleitern das erwähnte zweite Normalweißkästchen, bewegt durch Drehen das untere Kästchen so lange, bis man eine möglichst hohe Lichtintensität erreicht hat, dann schiebt man eine Cuvette mit 5 cm Wasser

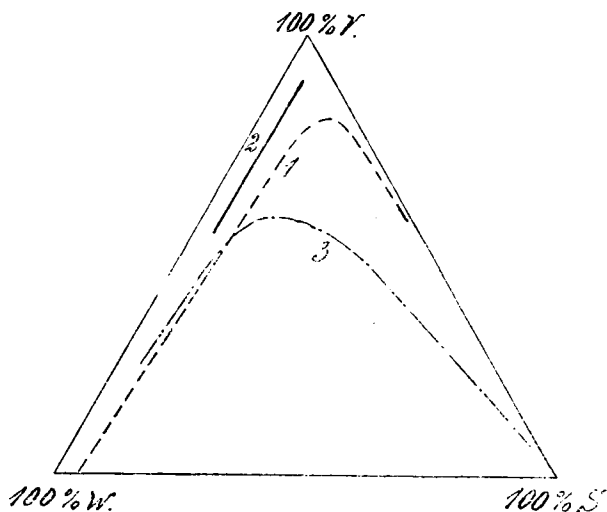


Fig. 2. Colorigramm für Kupfer (als Kupfer-Ammoniak) [Kurve 1], Mangan (als Permangansäure) [2] und Blei (als Bleisulfid) [3].

(resp. der Schutzkolloiddlösung) ein. Nun dreht man langsam den Analysator so lange, bis beide Normalweißflächen genau die gleiche Helligkeit zeigen. Die so gefundene Stellung des Analysators ist für die nun folgende Versuchsreihe maßgebend.

Besonders notwendig ist die Benutzung der Polarisierungseinrichtung dann, wenn man Farbmessungen bei künstlichem Licht vornehmen will, was dann keine Schwierigkeiten bietet, wenn nur die nicht zu nahe aufgestellte Lichtquelle möglichst weißes Licht liefert. Letzteres kann durch Anbringen einer großen Mattglasscheibe, im Bedarfsfalle durch einen Bogen Seidenpapier erreicht werden. [A. 95.]

Neue Erfahrungen in der Holzimprägnierung.

Von Dr.-Ing. F. MOLL, Berlin.

(Eingeg. 6./4. 1923.)

In Deutschland und Nordamerika sind in den letzten Monaten eine Reihe wertvoller Untersuchungen auf dem Gebiete der Holzkonservierung durchgeführt worden. Begonnen sei mit dem Teeröl. Die Einführung neuer Destillationsverfahren und die vermehrte Gewinnung von Teer nach Verfahren, welche früher keine größere Bedeutung hatten, machen die sinngemäße Abänderung älterer Vorschriften notwendig. Das Komitee der American Wood-Preservers' Association schlägt vor, Sondervorschriften aufzustellen für:

1. Teeröl für Eisenbahnschwellen und Bauholz.
2. Lösungen von Teeröl in Teer für Eisenbahnschwellen und Bauholz.
3. Öldestillate für Pflasterklötze.
4. Lösungen von Teeröl in Teer für Pflasterklötze.

Da die Vorschriften für Teeröl unmöglich zu eng gefaßt werden können, da ferner manche seiner Bestandteile und physikalischen Eigenschaften auch bei Erdölprodukten gefunden werden, so ist die Feststellung seines Reinheitsgrades schwierig. Wenn daher ein vorliegendes Öl nicht zweifellos reines Steinkohlenteeröl ist, so sollen folgende Punkte beachtet werden:

- a) Die zwischen 210 und 235° C überdestillierende Fraktion ist bei Abkühlung auf 25° C meist fest oder enthält feste Bestandteile.
- b) Alle Fraktionen bis zu 315° C enthalten Teersäuren, und zwar mindestens 1%.
- c) Bei 38° C ist das spezifische Gewicht der Fraktion zwischen 235 und 315° C nicht niedriger als 1,025 und zwischen 315 und 355° C nicht niedriger als 1,085. Nur ausnahmsweise fallen reine Steinkohlenteerdestillate um ein geringes unter diese Grenze. Ein Öl, bei welchem nicht wenigstens eine der vorstehenden Bestimmungen zutrifft, ist nicht reines Steinkohlenteeröl.

Der Koksrückstand ist bisher nach dem Verfahren der National Electric Light Association bestimmt worden. An seine Stelle soll das Folgende treten: Das Öl wird zuerst wie gewöhnlich destilliert, und der Rückstand oberhalb 355° C gemessen. Dann wird 1 g

des Rückstandes in einer bedeckten Platinschale von 20–30 cm für 7 Minuten so über einen Bunsenbrenner gesetzt, daß der Boden der Schale 6–8 cm von der Spitze des Brenners entfernt ist. Die Flamme soll freibrennend etwa 20 cm hochschlagen. Die Temperatur darf dabei nicht weniger als 950° C, aber auch nicht wesentlich höher sein. Dann wird die Flamme entfernt und die Schale im Trockner sich abkühlen gelassen und gewogen. Der Rückstand in der Schale wird auf die ursprüngliche Menge des Öles zurückgerechnet; z. B. die Destillation in der Retorte gab 29% Rückstand bei 355° C. Der Rückstand enthielt 28% festen Kohlenstoff: $29 \times 28 : 100 = 8,1$ % Koks im Öl.

Eine weitere Abänderung trifft die Bestimmungen zur Feststellung der Teersäuren. 100 cm Öl werden destilliert, bis mindestens 95% übergegangen sind oder bis die Temperatur der Dämpfe 400° C erreicht hat. Das gesamte Destillat wird in einen Teersäureseparator gegeben, der in Art eines zu einer Bürette ausgezogenen Scheidetrichters konstruiert ist. Der Apparat wird im Wasserbade so lange auf 60° C gehalten, bis das Volumen des Öles konstant geworden ist. Der Inhalt wird dann mit 50 cm 10%iger Natronlauge vermischt, das Ganze ordentlich durchgeschüttelt, wieder im 60° heißen Wasserbad absitzen gelassen, und die Natronlauge geschicht abgezogen. Wenn nach mehrfacher Behandlung die Menge des zurückbleibenden Öles keine weitere Verminderung erfährt, so wird die Differenz zwischen dem ursprünglichen Volumen und dem Volumen des zurückbleibenden Öles abgelesen und als Volumen der Teersäuren angenommen. Diese Prüfung gibt etwas zu große Werte, da die Natronlauge dem Teeröl außer Phenol auch noch kleine Mengen anderer Öle entzieht.

Sehr wichtig sind die Neufestsetzungen über Anstrichöle, da auch bei uns bei diesen in den letzten Jahren der Streit besonders um die Begriffsbestimmung von „Karbolineum“ ziemlich heftig gewesen ist. Sie lauten:

1. Das Öl soll ein reines Steinkohlenteerdestillat sein.
2. Es soll bei 15° C flüssig und bei 38° C frei von kristallisierenden Ausscheidungen sein.
3. Der Wassergehalt soll nicht über 1% betragen.
4. Der in Benzol unlösliche Rückstand soll nicht über 0,5% hinausgehen.
5. Das spezifische Gewicht soll bei 38° C nicht weniger als 1,06 betragen, verglichen mit Wasser von 15,5° C.
6. Bei der Destillation nach dem Standardverfahren sollen bis zu 210° C nicht mehr als 1%, bis 235° C nicht mehr als 10%, bis 355° C mindestens 65% überdestillieren.
7. Der Koksrückstand soll nicht über 2% hinausgehen.
8. Wenn der Rückstand über 355° mehr als 10% beträgt, soll er eine Viskosität von nicht mehr als 50 Sekunden haben.

Die neuen Prüfungsmethoden der American Wood-Preservers Association für Chlorzink sollen übergangen werden, da in Deutschland Chlorzink nicht benutzt wird. Dagegen hat Fluornatrium für die Holzkonservierung und für andere Industrien von Jahr zu Jahr an Bedeutung gewonnen. Die Proben aus den einzelnen Fässern sollen je 100 g betragen, und aus allen Proben einer Sendung soll eine gute mittlere Probe von 450 g gebildet werden.

Genaue Untersuchung des Fluornatriums.

1. Gewichtsverlust bei 100° C. 20 g werden gewogen und 3 Stunden bei 100° C getrocknet. Gewichtsverlust = Feuchtigkeit.
2. Unlöslicher Rückstand. 5 g werden in 200 cm destilliertem Wasser 5 Minuten gekocht und heiß durch ein aschenfreies Filter filtriert. Der Niederschlag wird 5–6mal mit heißem, destilliertem Wasser gewaschen. Das Filter wird in einem erhitzten, gewogenen Platin- oder Porzellantiegel 10 Minuten auf Rotglut erhitzt und gewogen. Die Differenz gibt den Gehalt an unlöslichen Stoffen.
3. Im Filtrat wird das Kieselfluornatrium bestimmt. Eine wässrige Lösung mit genau 1 g Chlorzink wird zugegeben, danach setzt man 5 g Ammoniumkarbonat hinzu, kocht 10 Minuten und filtriert durch ein aschenfreies Filter. Der Niederschlag wird 5–6mal mit heißem Wasser gewaschen, das Filterpapier mit dem Niederschlag wird in einen Kolben mit 25 cm konzentrierter Salpetersäure und 10 cm konzentrierte Schwefelsäure erwärmt, bis dicke Dämpfe von Schwefelsäure aufsteigen. Man fügt 100 cm destilliertes Wasser hinzu, filtriert und wäscht den Niederschlag aus. Das Filterpapier wird im Platin- oder Porzellantiegel bei voller Rotglut verascht und gewogen. Gewicht des Niederschlags (Kieselsäure) $\times 3,1227 \times 100$: ursprüngliches Gewicht (5 g) = % Kieselfluornatrium.
4. Chlornatrium wird in üblicher Weise durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

5. Bestimmung des Natriumsulfats. 5 g werden in einer Platin- oder Porzellanschale von 100–125 cm in 75 cm kaltem, destilliertem Wasser aufgelöst, und mit 25 cm konzentrierter Salzsäure auf dem Dampfbad bis zur Trockne verdampft. Die Verdampfung wird mit 25 cm $\frac{1}{2}$ Salzsäure wiederholt. Man trocknet im Luftbad bei 120° C, bis die Kieselflußsäure vollständig vertrieben ist. Nach dem Abkühlen