

Nichtbeteiligung des Katalysators erfolgen; hierdurch ergibt sich die Forderung einer gewissen Labilität der Zwischenglieder des Reaktionsgeschehens. Letztere sind ganz allgemein als stoffliche Zusammenlagerungen zu bezeichnen, bei denen infolge der spezifischen chemischen Affinitätskräfte (oder atomaren Kraftfelder) „empfindliche Stellen“ der angelagerten Moleküle bloßgelegt werden. Die Möglichkeit, durch Wahl geeigneter Katalysatoren jeweils verschiedene solcher empfindlicher Stellen bloßzulegen (spezifische Valenzen zu lockern), erklärt die in gewissen Fällen eintretende Reaktionslenkung. Über die Verknüpfung jener katalytischen Teilprozesse mit der chemischen Natur der Kontaktsubstanzen läßt sich noch sehr wenig aussagen, zumal da sich nicht nur reine Stoffe, sondern oftmals auch bestimmt zusammengesetzte Stoffgemische als sehr wirksame Katalysatoren erweisen, wobei die auffallenden Abweichungen von der Additivitätsregel auf individuelle Überlagerung der chemischen Affinitätskräfte schließen lassen. Etwas klarer liegen die Vorstellungen über den Einfluß der Oberflächenstruktur eines gegebenen Katalysators auf seine Aktivität. Es liegen zahlreiche Anzeichen dafür vor, daß dieser Einfluß sich nicht in dem rein quantitativen Faktor der Oberflächenausdehnung erschöpft, sondern daß graduelle Affinitätssteigerungen der vorliegenden Kontaktsubstanz infolge feinstruktureller

Eigenheiten ihrer Oberfläche in einem Spielraum möglich sind, der durch die Affinitäten einer ideal glatten Oberfläche einerseits, der dampfförmigen Katalysatorsubstanz andererseits begrenzt ist. Die zahlenmäßige Verteilung der durch Affinitätssteigerung ausgezeichneten Oberflächenpartien sowie der Grad der vorliegenden Affinitätssteigerung variiert mit den Herstellungsbedingungen des Kontaktes, bestimmt seine Güte, erklärt gewisse Züge der Vergiftungs- und Adsorptionsphänomene und läßt die systematische „Hochzüchtung“ von Kontaktsubstanzen als möglich erscheinen. Die für den Verlauf der heterogenen Katalysen maßgebenden Teilreaktionen spielen sich anscheinend in der Grenzflächenschicht ab; reaktionskinetische Studien werden darauf zielen müssen, die Vorgänge in diesen Schichten, losgelöst von den oft überlagernden Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten, in ähnlicher Weise klarzulegen, wie dies für homogene Gasreaktionen der Fall ist. Nur systematische, unter sorgfältigster Überwachung der Versuchsbedingungen und der chemischen Effekte ausgeführte Untersuchungen relativ einfacher Fälle werden es erlauben, auf dem Gebiet der Grenzflächenkinetik und dem der labilen Affinitätsäußerungen schrittweise vorwärtszukommen und das Ziel jeder gesicherten Theorie zu erreichen: bestimmte Voraussetzungen zu machen. [A. 34.]

## Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse. I.

Von Dr. ERWIN WENDEHORST.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

(Eingeg. 27. April 1928.)

Es ist eine verbreitete Erscheinung in der analytischen Literatur, daß die von verschiedenen Autoren veröffentlichten Resultate quantitativer Bestimmungsmethoden sich widersprechen, und daß der dadurch entfesselte Streit über die Brauchbarkeit bestimmter Verfahren trotz vielfacher Neubearbeitung sich oft jahrzehntelang hinzieht, ohne eine endgültige Lösung zu bringen. In den meisten dieser Fälle ist die Ursache der Unstimmigkeiten darin zu suchen, daß nicht genügende Rücksicht darauf genommen wurde, wie weit die Löslichkeit der Niederschläge durch vorhandene, zugefügte oder während der Fällung entstehende Stoffe beeinflußt wird.

Meine Versuche zeigen, daß dieser Einfluß häufig viel erheblicher ist, als man gewöhnlich annimmt. Es folgt daraus, daß gegen die Genauigkeit vieler Methoden — die meist an reinen Lösungen ausprobiert werden — Widerspruch erhoben werden muß, sobald sie unter nur wenig abweichenden Versuchsbedingungen, insbesondere schon bei sehr geringen Fremdsalz-Konzentrationen zur Anwendung gebracht werden.

Es sind wohl Literaturangaben<sup>1)</sup> vorhanden, die über die Unvollständigkeit einiger Sulfidfällungen bei Gegenwart von Neutralsalzen und Säuren berichten. Da es sich aber dabei um relativ große Mengen von Fremdsalzen handelte, wie sie praktisch nur selten vorkommen, so war es von vornherein durchaus nicht sicher,

daß unter normalen Bedingungen diese Einflüsse in merkbarer Weise zur Geltung kämen.

Ich beschäftige mich seit längerer Zeit mit dem Studium dieser Frage. Begonnen wurden die Untersuchungen mit den Carbonatfällungen des Cadmiums und Zinks. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden den Lösungen vor der Ausfällung verschiedene Mengen von Alkali- und Ammonsalzen zugesetzt. Durch die Ergebnisse läßt sich ein Bild gewinnen, wie weit sich die Anwesenheit von solchen Fremdsalzen, die bisher als für die Analyse unschädlich galten, innerhalb gebräuchlicher analytischer Verhältnisse auswirken kann. Sie sind so auffallend, daß ich auf sie aufmerksam mache, ohne zunächst die Ursachen der Abweichungen zu diskutieren, was erst nach weiteren im Gange befindlichen Untersuchungen geschehen soll. Auf Grund dieses Materials wird dann der Versuch gemacht werden, die unerwünschten Nebenreaktionen so weit aufzuklären, daß der Experimentator ihren Einfluß berücksichtigen kann.

### Versuche.

#### Fällung des Cadmiums als Carbonat:

Als Ausgangsmaterial wurde reinstes Cadmium „Kahlbaum“ gewählt, das nachweisbare Verunreinigungen nicht enthielt. Es wurde in Salpetersäure gelöst, und die überschüssige Säure wurde verdampft. Nach entsprechender Verdünnung enthielt die Lösung 0,3157 g CdO in 15 ccm. Die Lösungen wurden mit der gleichen Pipette bei 20° abpipettiert, auf genau 250 ccm verdünnt und in der Siedehitze in Platinschalen mit der eben nötigen Menge Ammoncarbonatlösung gefällt. Die gleiche Zeitdauer der Fällungen wurde genau eingehalten. Filtriert wurde durch Membranfilter. Die gleich-

<sup>1)</sup> Mertons, Pharmaz. Zentralhalle **34**, 273 [1893]. Cuschmann, Ztschr. analyt. Chem. **34**, 368 [1895]. W. Biltz u. Marcus, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **64**, 236 [1909]. Dede u. Bonin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2327 [1922]. W. Biltz, ebenda **55**, 3393 [1922]. Dede u. Becker, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 185 [1926].

mäßig gewaschenen Niederschläge wurden in Platintiegel gebracht und bei 1000° im elektrischen Ofen geglüht.

## Analysen:

Zusatz	Berechnet: 0,3157 g CdO
	Gefunden: Gramm CdO
—	0,3154
—	0,3162
1 g NaCl . . . . .	0,2843
5 g NaCl . . . . .	0,2578
1 g NaNO <sub>3</sub> . . . . .	0,2908
5 g NaNO <sub>3</sub> . . . . .	0,2837
1 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,3068
5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,3165
1 g KCl . . . . .	0,3110
5 g KCl . . . . .	0,2400
1 g KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,3095
5 g KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,2996
1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,3035
5 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,1991
1 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,1984
5 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,1595
1 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	0,3166
5 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	0,3131
1 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,3208
5 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,3171

## Fällung des Zinks als Carbonat:

Die Ausgangslösung wurde hergestellt aus reinstem Zink „Kahlbaum“. Sie enthielt 0,2673 g ZnO in 10 ccm. Die Versuchsbedingungen wurden wie bei den Cad-

miumfällungen eingehalten. Die Fällung erfolgte mit Natriumcarbonatlösung. Die Niederschläge wurden bei 900° geglüht.

## Analysen:

Zusatz	Berechnet: 0,2673 g ZnO
	Gefunden: Gramm ZnO
—	0,2676
—	0,2674
1 g NaCl . . . . .	0,2691
5 g NaCl . . . . .	0,2797
5 g NaNO <sub>3</sub> . . . . .	0,2670
5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,2729
5 g KCl . . . . .	0,2692
5 g KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,2714
1 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,2507
5 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	keine Fällung
1 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	0,2531
5 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	0,2580
1 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,2359
5 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,1585

Die vorliegenden einleitenden Versuche über die Einwirkung von Fremdsalzen auf analytische Fällungen zeigen, daß dieser Einfluß durch verschiedene entgegengesetzte und sich teilweise überschneidende Faktoren hervorgerufen wird. Das experimentelle Material, das aus weiteren Versuchen mit äquivalenten Lösungen gewonnen wurde, läßt gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen. Deren Festlegung wird zurzeit auf anderem Wege angestrebt. [A. 70.]

## Das Studium des Lebensmittelchemikers.

Von K. WREDE,

Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Oberhessen, Gießen.

(Eingeg. 10. April 1928.)

Prof. Dr. Behre in Altona hat kürzlich (Chem.-Ztg. Nr. 18) Änderungen für den Studiengang des Lebensmittelchemikers vorgeschlagen, die sehr zu begrüßen sind. Zum Teil finden diese Vorschläge bereits ihre Verwirklichung in dem Entwurf der neuen Prüfungsordnung für Lebensmittelchemiker, der zurzeit im Reichsministerium des Innern bearbeitet wird. Der neue Entwurf sieht vor:

1. Naturwissenschaftliches Studium an einer Universität oder Technischen Hochschule (darunter mindestens 5 Semester Laboratoriumstätigkeit) . . . . . 6 Semester
  2. danach Vorprüfung;
  3. Teilnahme an allgemeinen botanischen Mikroskopierübungen . . . . . 1 Semester
  4. Teilnahme an Übungen zur mikroskopischen Untersuchung von Lebensmitteln . . . . . 1 Semester
  5. Teilnahme an bakteriologischen Übungen . . . . . 1 Semester
  6. Teilnahme an physikalisch-chemischen Übungen 1 Semester
- Die Teilnahme an den Übungen 3 bis 6 kann auch vor der Vorprüfung erfolgen.
7. Regelmäßige Tätigkeit in einem Laboratorium an einer Universität oder Technischen Hochschule zwecks Erlernung der gebräuchlichen Methoden der Lebensmitteluntersuchung und ihrer wissenschaftlichen Grundlagen . . . . . 2 Semester
  8. Anschließend daran: Praktische Tätigkeit an einer für die praktische Ausbildung von Lebensmittelchemikern von der obersten Landesbehörde im Einvernehmen mit dem Reichsamt des Innern zugelassenen Anstalt . . . . . 12 Monate
  9. Hauptprüfung.

Die Vorprüfung soll sich auf anorganische, organische und analytische Chemie, Botanik und Physik erstrecken.

Von der Prüfung in den betreffenden Fächern ist befreit:

- a) wer die Doktorprüfung an einer Universität des Deutschen

Reiches oder die Doktor-Ingenieur- oder Diplom-Prüfung an einer Technischen Hochschule des Deutschen Reiches bestanden hat, sofern er in Chemie als Hauptfach sowie in Physik oder Botanik als Nebenfächern geprüft worden ist;

- b) wer die Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen bestanden hat, sofern er in Chemie oder Botanik als Hauptfächern oder in Physik als Nebenfach geprüft worden ist.

Die Hauptprüfung besteht aus einem praktischen und einem wissenschaftlichen Abschnitt.

Die praktische Prüfung wird in einem mit den erforderlichen Mitteln ausgestatteten Staatslaboratorium abgehalten. Die Prüfung umfaßt fünf Teile. Der Prüfling muß sich befähigt erweisen:

1. eine ihren Bestandteilen nach dem Prüfenden bekannte chemische Verbindung oder eine künstliche, zu diesem Zwecke besonders zusammengesetzte Mischung qualitativ zu analysieren und vier einzelne Bestandteile der von dem Prüfenden bereits qualitativ untersuchten oder einer anderen, dem Prüfenden in bezug auf Natur und Mengenverhältnis der Bestandteile bekannten chemischen Verbindung oder Mischung quantitativ zu bestimmen;
2. ein ihm vorgelegtes Lebensmittel nach Anordnung des Prüfenden zu untersuchen und zu beurteilen;
3. ein Lebensmittel auf das Vorhandensein eines Giftes zu untersuchen;
4. einen ihm vorgelegten anderen Bedarfsgegenstand nach Anordnung des Prüfenden zu untersuchen und zu beurteilen;
5. einige Aufgaben auf dem Gebiete der mikroskopischen Untersuchung von Lebensmitteln zu lösen und auch ein Dauerpräparat herzustellen.

Die wissenschaftliche Prüfung erstreckt sich:

1. auf die anorganische, organische und analytische Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der bei der Zusammensetzung der Lebensmittel in Betracht kommenden chemischen Verbindungen, der Nährstoffe und ihrer Umsetzungs-