

gewählten Anzahl ausländischer, die die wichtigsten Ereignisse innerhalb der Dechema, speziell von der Achema, verbreitete.

III. Die Ausschüsse zur Bearbeitung wichtiger Fragen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens

erstrecken sich vorläufig nur auf solche der Normung. Bis Ende 1927 waren es rund 30 000 M., die die Dechema von sich aus an die Normung wandte.

1. Laboratoriumsglasapparatenormung. Im Laufe des Jahres 1927 wurden 28 Stück Normenblätter endgültig fertiggestellt. Ende 1927 befanden sich weitere 32 Stück Normenblätter in Arbeit.

2. Gegründet wurden 1927:

- a) der Arbeitsausschuß chemisch-technischer Porzellane, dem mit Ablauf des Jahres zehn Normenblattentwürfe zur Bearbeitung vorlagen;
- b) der Arbeitsausschuß für Laboratoriums-, Metall- und Holzgeräte, der bis Ende 1927 zehn Normenblattentwürfe bearbeitete;
- c) der Arbeitsausschuß zur Normung säurefesten Steinzeugs.

IV. Die Achema V.

Die Vorbereitung und Abwicklung der Achema V nahm während des verflossenen Jahres die Tätigkeit der Dechema in besonders starkem Maße in Anspruch. Der Erfolg, der am

besten aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich wird, belohnte die Anstrengungen:

	Brutto Ausst. Fläch. qm	Netto Ausst. Fläch. qm	An- zahl d. Aus- steller	Besucher
	V. d. Ch. Mitglied	V. d. Ch. Nicht- mitglied	Ins- gesamt	
ACHEMA IV Nürnberg 1925	6 000	2 650	112	5 857 2 316 8 173
ACHEMA V Essen 1927 . .	11 000	5 260	266	ca. 10 000 14 975 24 975

Anlässlich der Achema V wurde auch erstmalig mit gutem Erfolg der Versuch unternommen, bestimmte Industriezweige im Rahmen der Gesamtausstellung besonders zu betonen. Es waren die Ausstellungsgruppen „Das Wasser“, „Die Wärme“ und „Die Kohle“ errichtet worden. Besonders muß dabei die Ausstellungsgruppe „Das Wasser“ hervorgehoben werden, da es sich dabei um einen sehr wohlgefügten Versuch einer Fachgruppe des V. d. Ch. handelt, eine Achema besonders für ihre Zwecke nutzbar zu machen.

V. Mitgliederbewegung.

Während das Jahr 1926 mit einem Mitgliederbestand von 192 schloß, hatte die Dechema am 31. Dezember 1927 einen solchen von 390, wovon 184 — rund 50% — juristische Personen, und zwar überwiegend Firmen, waren.

Dr. Buchner.

FACHGRUPPENSITZUNGEN

I. Fachgruppe für analytische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. Böttger, Leipzig.

(Donnerstag, den 31. Mai; 86 Teilnehmer; Freitag, den 1. Juni: 90 Teilnehmer.)

Geschäftliche Sitzung:

Die ausscheidenden Vorstandsmitglieder werden wieder gewählt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. E. Müller, Dresden: „Über Fortschritte in der potentiometrischen Maßanalyse.“

Vortr. teilt im wesentlichen die Fortschritte mit, die seit Erscheinen der letzten Auflage seines Buches zu verzeichnen sind. Sie beziehen sich auf die Methodik der Ausführung, auf die Anwendbarkeit zur Bestimmung von Bestandteilen und auf die Theorie. Was die Methodik anlangt, so war man neuerdings bestrebt, die Apparatur dadurch zu vereinfachen, daß man die Normalelektrode, gegen welche man bisher während der Titration das Potential der Indikatorelektrode maß, ausschaltete. Dies gelingt dadurch, daß man der letzteren in der Untersuchungslösung eine gleiche, aber gebremste Elektrode gegenüberstellt, die in ihrem Potential nachhinkt. Dieses wird von MacInnes, Roth und von dem Verfasser in verschiedener Weise erreicht, was näher erläutert wird. Bei diesen neuen Methoden bleibt aber die Unbequemlichkeit bestehen, daß man eine große Zahl von Ablesungen an der Titrationsbürette und an den elektrischen Meßinstrumenten auszuführen hat. Bei der Verwendung einer Umschlagselektrode oder eines entgegengeschalteten Umschlagspotentials fällt dieses fort. Diese Methoden sind deshalb die elegantesten und am schnellsten ausführbaren, empfehlen sich in der Regel aber nur bei Ausführung fortlaufend gleicher Analysen; sie gestalten es, eine Analyse automatisch derart auszuführen, daß sich die Titrationsbürette selbsttätig schließt, sowie die Titration beendet ist. Dies wird durch einen Versuch gezeigt. Für eine beschränkte Zahl von Analysen läßt sich eine von Foulk und Bawden beschriebene, als Dead-Stop bezeichnete Methode verwenden.

Der Anwendungsbereich der potentiometrischen Analyse hat sich sehr erweitert, insonderheit durch Verwendung der stark reduzierenden Lösungen der Salze des 3wertigen Titans und des 2wertigen Chroms. Gerade mit ihnen lassen sich häufig mehrere Bestandteile in gemeinsamer Lösung in einer einzigen Titration bestimmen, worin ja der wesentliche Vorteil der potentiometrischen Methode gegenüber anderen besteht. An Tabellen wird gezeigt, welche Bestandteile gegenwärtig einzeln und gemeinsam potentiometrisch bestimmbar sind. Sie beweisen, wie groß heute schon das Anwendungsbereich ist.

Eine Reihe von Arbeiten, die Theorie der Sache betreffend, werden erwähnt.

Diskussion:

Herr W. Böttger.

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen: „Fortschritte der Elektroanalyse während der letzten 10 Jahre.“

Der Elektroanalyse sind, wie auch früher, Anregungen von vielen Seiten ihrer Grenzgebiete zugestromt. Sie ist durch die neuen Anschauungen über den Aufbau der Atome und die Forschungen der Elektrochemie gefördert worden. Man ist bemüht, Arbeitsweisen auszubauen, wenn nötig, zu vereinfachen (Böttger, Lassieur, Brown), studiert die Verwendung von Elektroden aus den verschiedensten Materialien zum Ersatz des teuren Platins und erweitert die Zahl der als Elektrolyte verwendbaren Bäder wie auch diejenige der Einzelfällungen und Trennungen.

Diskussion:

Herr F. Hahn.

Prof. Dr. F. L. Hahn, Frankfurt a. M.: „Fortschritte in der analytischen Chemie durch Ausnutzung der besonderen Eigenschaften komplexer Salze.“

Die hervorragende Bedeutung der Komplexsalze, im besonderen der innerkomplexen Salze, für die analytische Chemie beruht darauf, daß sie vielfach äußerst beständig und dabei

sehr schwer löslich sind, also einen Nachweis der komplexbildenden Stoffe in größter Verdünnung gestatten; meist lassen sich diese Niederschläge auch sehr gut filtrieren und auswaschen. Kommt nun noch hinzu, daß ein derartiger Komplexbildner streng spezifisch auf einen bestimmten Stoff anspricht, dann ist damit ein geradezu vorbildliches Reagens gefunden. Aber auch wo eine ganze Gruppe von Stoffen von demselben Reagens erfaßt wird, wo also spezifische Reaktionen nicht ohne weiteres gegeben sind, kann ein neues komplexbildendes Reagens dadurch wertvoll werden, daß es ältere, gute, aber in der Durchführung umständliche Trennungsverfahren wesentlich erleichtert.

Ein streng spezifisches Reagens ist 1,2,5,8-Tetraoxanthanon; es erfaßt nur Magnesium und Beryllium, und auch diese sind leicht zu trennen, da zum Unterschied von der Magnesiumverbindung der Berylliumlack in Natronlauge löslich ist. Diese hocheinempfindliche Reaktion auf Magnesium wurde nun auf ihre Eignung zur colorimetrischen Bestimmung kleinsten Magnesiummengen geprüft und sehr brauchbar gefunden. 0,5 bis 10 γ Magnesium in 1,5 ccm Lösung können durch Vergleichen mit bekannten Magnesiummengen auf etwa 10% genau gemessen werden. Das Verfahren eignet sich vorzüglich zur Bestimmung kleinsten Magnesiumgehalte in Aluminiumlegierungen, weil man wegen der großen Empfindlichkeit nur sehr kleine Einwagen braucht und deshalb Trennungsverfahren anwenden kann, die sonst unhandlich werden. Es ist leicht, aus 1 bis 2 g Legierung die Hauptmenge des Aluminiums mit HCl als $\text{Al}(\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ zu fällen (bei Gehalten unter 0,5% Mg wird noch Äther zugesetzt). Im zehnten Teil dieser Lösung wird das Magnesium bestimmt; Gehalte von 0,01 bis 5% Magnesium können auf diese Weise rasch und gut ermittelt werden.

Oxin (8-Oxychinolin) ist durchaus kein spezifisches Reagens; unter allen möglichen Reaktionsbedingungen lassen sich stets verschiedene Metalle durch Oxin fällen. Trotzdem gestattet es, auch zahlreiche Trennungen auszuführen und darunter solche, die bisher zu den unangenehmsten Aufgaben der analytischen Chemie gehörten. Dies beruht vorwiegend auf zwei Umständen: erstens fällt Oxin eine Reihe von Metallen aus essigsaurer Lösung, die bisher ammoniakalisch abgeschieden wurden, z. B. Fe, Al, Zn usw., die Erdalkalien aber bleiben dabei, selbst wenn sie der Menge nach stark überwiegen, restlos in Lösung. Mehrfaches Umfällen mit kohlensäurefreiem Ammoniak oder Schwefelammonium auf der einen, einmalige Oxinfällung auf der anderen Seite! Zweitens ist Oxin imstande, Aluminium aus tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung zu fällen. Das ist wichtig, denn es gibt eine ganze Reihe von recht schönen Verfahren, nach denen aus solcher Lösung andere Metalle vom Aluminium getrennt werden können, aber sie versagen, wenn auch das Aluminium dabei bestimmt werden soll. Beispiel: Mäßige Mengen Mg neben viel Al. Man fällt aus tartrathaltiger Lösung MgNH_4PO_4 , füllt das Filtrat auf und fällt aus einem geeigneten Bruchteil das Al mit Oxin. Oder: Ein Aluminiumpräparat war mit kleinen Mengen Eisen- und Zinksalz verunreinigt; zu bestimmen war nur der Gehalt an Al. Es wurde in die Weinsäure enthaltende Lösung H_2S eingeleitet, ammoniakalisch gemacht, von den Sulfiden abfiltriert und im Filtrat Al gefällt.

Vielach lässt sich durch acidimetrische Titration unter Zugebung von Oxin außerordentlich an Zeit sparen. Beispiel: Bronzeanalyse. SnO_2 , Cu und Pb elektrolytisch, Fe-Al-Mn mit $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, wie üblich. Dann wird durch Kochen mit Natronlauge das Ammonsalz zerlegt, schwach angesäuert, die Kohlensäure weggekocht, abgekühlt, mit Natronlauge genau neutralisiert, Oxin zugegeben und die frei werdende Säure titriert. Dauer der Bestimmung 35 Minuten, davon sind 20 Minuten Kochzeit, also bei Reihenanalysen nicht als Arbeitszeit zu rechnen.

Diskussion:

Die Herren F. Feigl, R. Berg, W. Böttger.

Dipl.-Ing. Hilde Thurnwald, Prag: „Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse.“

Es wird eine Zusammenstellung derjenigen Einflüsse, die auf die Intensität der Spektrallinien eines Elementes von Einfluß sein können, und eine Anzahl von Versuchsreihen hierzu

mitgeteilt; besondere Beachtung erfordert die Änderung der Strahlungsintensität, die durch gleichzeitige Anwesenheit anderer Stoffe bedingt wird. In dieser Richtung ergeben sich einige Gesetzmäßigkeiten, die die Grundlage zur Ausbildung quantitativer Bestimmungsmethoden liefern. Im übrigen stellt heute noch jede quantitativ-analytische Aufgabe für die quantitative Emissionsspektralanalyse einen individuellen Fall dar. Die diesbezüglichen Arbeitsmethoden für die Bestimmung von Zink in Lösung und von Molybdän in Stahl werden angegeben, und ihre Leistungsfähigkeit wird kritisiert.

Sämtliche Versuche sind im spektralanalytischen Laboratorium des Institutes für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag ausgeführt worden.

Diskussion:

Die Herren A. Schleicher, F. Hahn, G. Hüttig.

Prof. Dr. G. Jander, Göttingen: „Methoden und Schnellmethoden zur quantitativen Bestimmung des Kaliums und die Bedingungen für ihre Anwendbarkeit.“

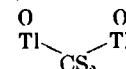
Vortr. bespricht Verfahren, die sich gründen 1. auf die Fällung von Kalium-Calciumferricyanid, 2. auf Fällung von Kalium-(Natrium-)kobaltinitrit. Bei einem genügenden Überschuß an Natriumchlorid in der Fällungslösung wird das Verhältnis von Natrium und Kalium im Niederschlag konstant; es kann dann der Niederschlag durch Lösen in schwefelsaurer Eisen-(2)-sulfat-Lösung und Messen des entwickelten Stickoxydes bestimmt werden. 3. auf Leitfähigkeitstitration durch Fällung von Kaliumperchlorat. Die Endpunktsbestimmung durch Abhören im Telefon wurde hierbei durch Sichtbarzeichnung mittels Thermokreuz und Galvanometer ersetzt. Die Methoden gestatten eine sehr rasche und hinreichend genaue Bestimmung des Kaliums in den üblichen Kaliumsalzen und werden durch die normalerweise vorkommenden Nebenbestandteile nicht gestört.

Diskussion:

Die Herren Ebert, da Roeha-Schmidt.

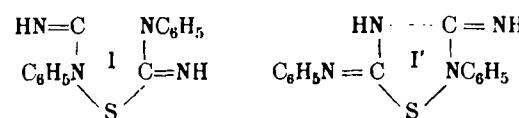
Priv.-Doz. Dr. Fr. Feigl, Wien: „Über einige komplexchemische und katalytische Reaktionen und deren analytische Verwendung.“

Die Brauchbarkeit komplexchemischer Reaktionen für analytische Zwecke läßt sich bei zwei Schwefelkohlenstoffnachweisen zeigen, von denen der erste bekannt, aber dem Chemismus nach nicht aufgeklärt war. Schwefelkohlenstoffhaltige organische Lösungen liefern, mit Thallium-Acetylacetonat erwärmt, braungelbe Niederschläge bzw. Färbungen (Kurovskij). Ebenso wie Acetylaceton verhalten sich aber auch andere 1,3-Diketone, welche die Atomgruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ besitzen. Die Niederschläge bzw. Färbungen röhren von Schwefelkohlenstoffverbindungen der Thallium-Dienolate obiger Ketone her, denen die Koordinationsformel $\text{C}=\text{C}\cdots\text{C}-$ zugeschrie-

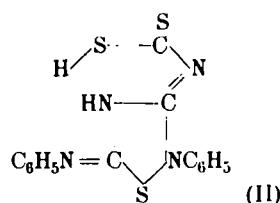


ben wird. Beweisend für diese Art der Enolisierung ist die Fähigkeit des Dibenzoylinethans ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$), in analoger Weise wie Acetylaceton zu reagieren, sowie der Umstand, daß Substitution eines H-Atoms der CH_2 -Gruppe in $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ eine gleichzeitige Salzbildung mit Thallium und Schwefelkohlenstoff verhindert. Die Thalliumverbindungen obiger Zusammensetzung erscheinen darum bemerkenswert, weil in ihnen eine sonst nicht in Salzform isolierbare Dienolisation der Diketone durch Komplexbildung stabilisiert ist.

Der Schwefelkohlenstoffnachweis mittels Thallium-Acetylaceton wird an Empfindlichkeit übertroffen durch die Auswertung der leichten Umsetzbarkeit der sog. Hectorischen Base $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (I oder I').



mit Schwefelkohlenstoff; dieselbe führt zu einem Körper mit sauren Eigenschaften, vermutlich



dessen unlösliches, innerkomplexes Ni-Salz von violetter Farbe ist. Durch Verwendung einer Acetonlösung von II läßt sich Ni" mit großer Empfindlichkeit nachweisen (Versuch). Ein Schwefelkohlenstoffnachweis und vollständige Entfernung von Schwefelkohlenstoffspuren kann bewirkt werden durch Erwärmen der zu prüfenden Lösung mit I und Ni-Aacetat, wobei der gesamte Schwefelkohlenstoff in Form der Ni-Verbindung abgeschieden wird, die auch gewogen werden kann.

Verbindungen, welche als Katalysatoren zu wirken vermögen, können in Spuren durch die katalytische Reaktion nachgewiesen werden. Ein Beispiel hierfür ist die Auslösung der für sich allein nicht verlaufenden Reaktion $2\text{NaN}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + 3\text{Na}$, durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und lösliche, sowie auch unlösliche Sulfide. In 5 ccm einer 0,000001-n-Na₂S₂O₃-Lösung läßt sich Na₂S₂O₃ noch erkennen. Werden unlösliche Sulfide mit einer NaN₃-KJ-J₂-Lösung übergossen, so erfolgt stürmisches Aufbrausen (Versuch). Dadurch lassen sich Spuren Sulfide in einfacher Weise erkennen. Diese Art des Sulfidnachweises wird durch SO₄", SO₃" sowie element. Schwefel nicht beeinträchtigt, besitzt daher gegenüber der sog. Heparreaktion und anderen Sulfidnachweisen erhebliche Vorteile; die Reaktion gelingt schon mit Abstrichen sulfidischer Erze auf der Strichtafel und kann daher in der Gesteinskunde verwendet werden. Auch organische S-haltige Verbindungen reagieren in analoger Weise, wobei interessante Abhängigkeiten von der Art der Schwefelbindung bestehen.

Die Induktion der NaN₃-J-Reaktion durch Schwefelkohlenstoff gestaltet sowohl einen neuen Nachweis von Schwefelkohlenstoff als auch eine neue jodometrische Bestimmungsmethode für Acide; die katalytische Wirkung von Schwefelkohlenstoff ist von anderer Art als die der Sulfide; sie beruht auf einer intermediären Bildung von acidodithiokohlensaurem Natrium ($\text{SC}\overset{\text{N}_3}{\text{---}}\text{SNa}$), das durch Jod unter Stickstoffentwicklung und Rückbildung von Schwefelkohlenstoff zersetzt wird (Versuch).

Privat-Dozent Dr. Fr. Heinrich, Dortmund: „Versuche zur Rationalisierung im Betriebs-Laboratorium.“

Im Gegensatz zum wissenschaftlichen Laboratorium, wo die klassische Anordnung Liebig's sich noch heute bewährt, ist im Betriebs-Laboratorium die Menge des Geleisteten entscheidend. Besonders im Hinblick auf die zahlreichen Reihenanalysen ist die spezielle Ausgestaltung eines solchen Laboratoriums für seine Sonderzwecke unbedingte Notwendigkeit.

Der 1921 begonnene abschnittweise Neubau einer großen Versuchsanstalt für das Eisen- und Stahlwerk Hoesch in Dortmund wird im nächsten zur Errichtung gelangenden Bauteil die Betriebs-Laboratorien enthalten müssen. Bei ihrer Einrichtung sollen in mancher Hinsicht neue Wege beschritten werden, wofür umfangreiche Vorarbeiten, insbesondere Zeitstudien, gemacht wurden, letztere gemeinsam mit F. J. Hofmann.

Die gemessenen Zeiten wurden dabei auf folgende Vorgangsgruppen verteilt: 1. Abholen der Probe, 2. Einwiegen, 3. Analytischer Arbeitsgang, 4. Messen (titrimetrisch, colorimetrisch, volumetrisch oder gravimetrisch), 5. Berechnen, 6. Abgabe der Analyse.

In jeder Gruppe ist dann weiter unterschieden in 1. Wege, 2. Handverrichtungen, 3. selbstverlaufende Vorgänge (wie Glühen, Erwärmen, Abdämpfen usw.).

Man erhält so das bemerkenswerte zahlenmäßige Ergebnis, daß 1. die Wege im Betriebslaboratorium eine unerwartet untergeordnete Rolle spielen, daß 2. eine Beschleunigung der Analysen nur durch Abkürzung der so-

genannten selbstverlaufenden Vorgänge möglich ist, und daß 3. der Beschäftigungsgrad der Laboranten — abgesehen von der Überwachung der selbstverlaufenden Vorgänge — verhältnismäßig gering ist.

Das Wegeproblem wird aus einer Frage der Zeitersparnis zu einem Problem der bloßen Verkehrsregelung.

Der Beschäftigungsgrad der Laboranten beträgt im Mittel nur etwas über 40%, wobei natürlich nur Wege und Handverrichtungen berücksichtigt sind. Wollte man auch die selbstverlaufenden Vorgänge, d. h. die Überwachungsarbeit, berücksichtigen, so käme man auf über 250%.

Den selbstverlaufenden Vorgängen ist nun im Betriebslaboratorium besondere Beachtung zu schenken. Sie beanspruchen im Mittel rund 85% der Gesamtzeit. Diese Vorgänge müssen deshalb einzeln studiert werden, um so geeignete Besserungsmittel ausfindig zu machen.

Beim Eindampfen z. B. haben wir bereits eine wesentliche Beschleunigung des Vorgangs durch Erhitzen von oben erreicht. Eine Silitstabheizvorrichtung ergab gegenüber dem Eindampfen auf dem Wasserbad eine Zeitersparnis von etwa 85%, gegenüber dem Eindampfen auf der Gasheizplatte von fast 60%. Bei kombinierter Heizung, d. h. Anwendung von Ober- und Unterhitze zugleich, ließen sich über 90 bzw. über 75% erreichen.

Auf die Analyse ergibt dies Zeitersparnisse, z. B. bei Silicium im Mischer-Roheisen von 30 bis 50%, im Ferrosilicium von gar über 90%.

Weitere Rationalisierungsversuche wurden durch mechanische Zeitkontrolle der Probenübergabe und ihrer Erledigung gemacht. Auch die Auswertung der Analysenwerte wurde durch Anwendung des Hollerith-Verfahrens¹⁾ weiter ausgebaut. Ferner wurden Qualitäts-Untersuchungen an Chemikalien durchgeführt, die im Hinblick auf die von der Fachgruppe für analytische Chemie des V. d. Ch. in Aussicht genommene Normung der Chemikalien zu interessanten Ergebnissen führten. Endlich wurden noch verschiedene zeitsparende Vorrichtungen erprobt, von denen besonders eine Vorrichtung beim Entladen der Säureballons aus Eisenbahnwaggons zu einer Zeit- bzw. Lohnersparnis von 90% führte.

Diskussion:

Die Herren L. da Rocha-Schmidt, W. Böttger, Chr. Ebert, Herr Wurzschmidt, Uerdingen, kann die guten Erfahrungen des Vortragenden betr. Oberflächenverdampfung bestätigen und skizzieren kurz die in den Laboratorien der I.G. seit einer Reihe von Jahren zu diesem Zwecke benutzten Quarzmuffeln.

Dr. E. Brennecke, Leipzig: „Elektroanalytische Trennung von Cadmium und Zink.“ (Ein kritischer Beitrag zur Frage der Ausführung von Trennungen unter Kontrolle des Kathodenpotentials bzw. unter Regelung der Badspannung.)

Die Aufgabe der zu besprechenden Arbeit war, zu versuchen, ob sich die schnellelektrolytische Cadmium-Zink-Trennung aus schwefelsaurer Lösung ohne Kontrolle der Kathodenspannung während der Elektrolyse allein mit begrenzter Badspannung ausführen läßt. Die Arbeiten von Richardson und Kelly zeigten bereits, daß man mit dieser vereinfachten Arbeitsweise auch in schwierigeren Fällen, nämlich bei der Trennung von Wismut und Blei bzw. Jod und Brom, zum Ziel kommen kann.

Zur Ermittlung der erforderlichen Badspannungen wurden Kathodenpotentials-Messungen ausgeführt, um die Grenzwerte der Badspannungen zu ermitteln, mit denen die kleinsten analytisch in Frage kommenden Cadmium- und Zinkmengen auf verkupferter Elektrode abgeschieden werden.

Bei diesen Messungen müssen verschiedene Umstände beachtet werden. Zunächst sind bei so unedlen Metallen wie Cadmium und Zink die Kathodenpotentials sofort nach Stromunterbrechung und nicht bei Stromdurchgang zu messen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß schon aus kleinen Erhöhungen der Kathodenspannung über den Cu-Wert auf die Abscheidung wägbarer Metallmengen zu schließen ist.

¹⁾ Techn. Mitt. 20, Nr. 14, S. 410—411 [1927].

Die Spannungen für kompaktes Zn bzw. Cd erhält man erst bei Abscheidung größerer Mengen.

Ferner erwies es sich als wesentlich, den Kupferüberzug für jede Messung zu erneuern; denn vorhergehende Wasserdampfentwicklung erhöht die Abscheidungsspannung, während vorhergehende Metallabscheidung sie erniedrigt.

Die danach ausgeführten Cadmium-Zink-Trennungen aus ca. $\frac{1}{5}$ -n-H₂SO₄-Lösung lieferten (bei Verwendung von Fischerischen Netzelektroden) befriedigende Ergebnisse. Für den Fall, daß je 0,2 g Cd bzw. Zn vorlagen, wurde zwei Minuten lang mit 3,00 Volt und ca. 25 Minuten mit 2,80 Volt elektrolysiert. (Angaben für die Ausführung der Trennung bei anderen Mengenverhältnissen der Metalle finden sich in der Dissertation.) Es ist jedoch dabei folgendes zu beachten:

Die Cadmiumabscheidung aus H₂SO₄-Lösung (sowie auch aus essigsaurer und Cyanidlösung) ist nie ganz vollständig. Der in Lösung bleibende Rest kann durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak unmittelbar vor dem Auswaschen auf 0,4—0,8 mg erniedrigt werden. Trotz dieses Restes ist der gefundene Cadmiumwert meist etwas zu hoch, wenn die Elektrode mit gewöhnlichem Äther getrocknet wird (wahrscheinlich infolge oxydierender Verunreinigungen des Äthers). Bei Verwendung von besonders reinem Äther sind die Werte im allgemeinen um 0,2—0,4 mg zu niedrig.

Aus der NH₄-salzhaltigen Lösung ist das Zink am besten in Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat abzuscheiden.

Diskussion:

Die Herren A. Schleicher, W. Böttger.

F. Lühr, Leipzig: „Beitrag zur potentiometrischen Endpunktsbestimmung.“

Für ein photochemisches Problem bestand die Notwendigkeit, Silbermengen von der Größenordnung 10⁻³ mg zu bestimmen. Da zahlreiche Bestimmungen auszuführen waren, wurde die Bestimmung potentiometrisch durchgeführt. Und zwar wurde die von Cox angegebene Differentialmethode zur Erkennung des Umschlags benutzt. Mit Hilfe der schließlich benutzten Apparatur, die im Lichtbild vorgeführt wird, ist es gelungen, die vorliegende Aufgabe mit dem Erfolge zu bearbeiten, daß es möglich ist, Silber in Mengen von 10⁻⁵ g auf $\pm 10\%$ bei Verwendung von $\frac{1}{1000}$ - bzw. $\frac{1}{10000}$ -n-KJ-Lösung zu bestimmen. Die dabei verwendeten Büretten sind in $\frac{1}{50}$ ccm geteilt. — Die Silberlösung wird in genau gleichen Anteilen auf zwei Tiegel verteilt und die beiden Lösungen durch einen elektrolytischen Heber verbunden. Die zuvor ausgeglichenen Silberelektroden stehen mit einem Spiegelgalvanometer in Verbindung. Die Zugabe der Titrierflüssigkeit (KJ) erfolgt aus zwei Büretten unter Einhaltung eines gewissen, für jeden Versuch konstant gehaltenen Unterschieds der Halogenionenmenge, des „Vorlaufs“. Die Konzentrationsdifferenz an Silberionen bedingt eine E.K. Diese ist anfangs sehr gering, nimmt bei Annäherung an den Endpunkt rasch zu, erreicht einen Höchstwert und nimmt nach Überschreitung des Äquivalenzpunkts rasch wieder ab. Der Endpunkt ist ohne jede Rechnung zu erkennen. Die Ausführung einer Titration erfordert wenig Zeit und kann leicht erlernt werden.

Diskussion:

Die Herren J. Hahn, E. Müller, W. Böttger.

Prof. Dr. O. Liesche, Seelze bei Hannover: „Methodisches zur Auswertung von Analysen.“

Die bekannten Küsterischen logarithmischen Rechentafeln für Chemiker haben viel dazu beigetragen, das chemische Rechnen rationell zu gestalten. Die Benutzung der Logarithmen kann als sicherste und kürzeste Form des schriftlichen Rechnens gelten, soweit nicht einzelne durch Veranlagung oder Übung imstande sind, Multiplikationen und Divisionen schneller und ebenso sicher direkt auszuführen. Der logarithmische Rechenschieber erreicht meist nicht die bei Wiedergabe analytischer Daten übliche und oft auch notwendige Genauigkeit der letzten Dezimalen. Wo viel gerechnet werden muß, ist die Rechenmaschine allen anderen Hilfsmitteln an Sicherheit und Schnellig-

keit überlegen, soweit nicht geeignete Nomogramme das Zahlenrechnen ganz erübrigen.

Für verwickelte analytische Berechnungen ist es wesentlich, ein Rechenschema aufzustellen, das nicht nur den kürzesten und sichersten Weg vorschreibt, sondern auch eine schnelle Kontrolle der Rechnung ermöglicht oder sogar automatische Kontrollen in sich selbst trägt, wie die doppelte Buchführung.

Mit der Analyse komplizierter Gemische ist sehr oft die Frago verbunden, welche Oxyde, binäre, Doppel- oder Komplexsalze der Mischung zugrunde gelegt werden können und wie die Mischung sich prozentual aus solchen Bestandteilen zusammensetzt. Diese Frage betrifft zwar nach den neueren Anschauungen nicht den eigentlichen Zustand in einer Lösung oder in einem Kristall, wohl aber die Vor- oder Nachgeschichte des Systems oder das Problem der künstlichen Synthese.

An Lichtbildern werden folgende Berechnungen gezeigt: Ein Mineralgemisch mit acht analytisch bestimmten Ionenarten wird zunächst in binären Verbindungen und sodann in komplizierteren Doppelsalzen (reinen Mineralien) dargestellt. Die gegebenen Schemata gestalten die vollständige Durchrechnung in je 10 bis 15 Minuten mit so viel inneren Kontrollen, daß ein Nachrechnen überflüssig ist. Bei der Anwendung des Prinzips auf Kesselwasseranalysen werden gleichzeitig die praktischen Fragen nach den Härtgraden, nach der voraussichtlichen Zusammensetzung des Kesselsteins, nach der Menge der notwendigen Weichmachungsmittel (CaO und Na₂O₃) ohne weiteres beantwortet.

Die sogenannte „indirekte“ Analyse ist sowohl wegen ihrer verhältnismäßigen Unsicherheit als auch wegen der umständlichen Rechnungsart wenig beliebt. Einige Zusammenstellungen zeigen, wie die Rechnung auf einen sehr einfachen und bequemen Ausdruck zurückgeführt werden kann, der gleichzeitig mit einem Blick die zahlenmäßige Abhängigkeit des errechneten Resultates von etwaigen Bestimmungsfehlern erkennen läßt.

Auf Weiteres einzugehen, verbietet der eng gezogene Rahmen des Vortrags. Einige Lichtbilder zeigen zum Schluß die Erleichterung, welche geeignete Nomogramme bei Massenanalysen gewähren.

Diskussion:

Herr Fresenius.

Priv.-Doz. Dr. R. Berg, Königsberg: „Über eine neue Methode der Bestimmung und Trennung des Titans.“

Aus einer Untersuchung über die analytische Verwendung der selenigen Säure zur Bestimmung und Trennung der Metalle (nach Versuchen gemeinsam mit Herrn M. Teitelbaum) ergab sich, daß diese als ein spezifisches Reagens für die Metalle der IV. Gruppe des periodischen Systems angesehen werden kann. Außer den Metallen dieser Gruppe werden noch Silber, Quecksilber und Wismut als schwerlösliche Selenite gefällt. Die Schwerlöslichkeit der Zr- und Hg-Selenitverbindungen wird bereits analytisch ausgewertet.

A. Selenige Säure liefert mit Titan in salzsaurer Lösung eine schwerlösliche Verbindung der Zusammensetzung TiO₂SeO₃·3H₂O. Empfindlichkeit der Fällung 1 : 250 000. Die Spezifität der Titanfällung gestattet eine Bestimmung des Titans in Gegenwart von Co, Ni, Fe", Mn, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Be und Mg. Auch eine Bestimmung des Titans in Gegenwart von Kiesel säure läßt sich nach der Selenitmethode ausführen. Der isolierte Titanyselenitniederschlag wird, falls größere Mengen an Titan vorliegen, verglüht oder bei geringen Mengen der Selenitrest jodometrisch titriert. Es gelingt auf diese Weise eine direkte Trennung des Titans von der 20 bis 30fachen Menge Fe" und Al.

B. Wismut liefert mit seleniger Säure in der Kälte eine schwerlösliche, amorphe, in der Hitze grob kristalline, gut filtrierbare Verbindung (Glasfiltertiegel 3/5—7) von Wismutselenit. Empfindlichkeit der Fällung 1 : 300 000. Der isolierte Niederschlag gelangt entweder nach dem Trocknen bei 100—110° zur Wägung oder wird zweckmäßigerverweise nach dem Lösen in einem Gemisch von Weinsäure und Salzsäure maßanalytisch bestimmt. (Methode R. Berg - Teitelbaum.) Die Selenitmethode gestattet eine Bestimmung des Wismuts in Gegenwart von Pb, Cu und Cd in salpetersaurer Lösung.

„Eine neue bromometrische Phosphorsäurebestimmung.“

Die Phosphormolybdänsäure liefert mit Pyridin, Chinolin und Chinolinderivaten schwerlösliche Anlagerungsverbindungen. Gewählt wurde zwecks analytischer Auswertung als basische Komponente das titrierbare o-Oxychinolin. Die Empfindlichkeit der Phosphormolybdän-o-oxychinolat-Fällung beträgt 1 : 7000000. In dem aus der salzauren Lösung gefällten Komplex, der drei o-Oxychinolinmoleküle auf je ein Atom Phosphor enthält, wird nach dem Auflösen in einem Alkohol-Salzsäure-Gemisch die organische Komponente bromometrisch nach R. Berg titriert. Die Methode eignet sich ganz besonders zur Bestimmung geringer Phosphormengen.

Diskussion:

Die Herren F. Feigl, L. Wolf, A. Schleicher, L. da Rocha-Schmidt.

Prof. Dr. Wislizenus, Tharandt: „Bestimmung kleinsten Mengen von schwefliger Säure in Luft.“

Vortr. bestimmt schweflige Säure, indem er die Luft durch Intensivwaschflaschen saugt, die eine Chromsäurelösung enthalten, bis die Lösung eine graugrüne Färbung angenommen hat, und dann den reduzierten Anteil der Chromsäure mit Hilfe eines Doppelkeil-Colorimeters bestimmt. Er zeigt im Lichtbild die Anordnung eines Aspirators, der es gestattet, automatisch die Luft bei verschiedenen Windrichtungen nach Oktanten getrennt zu analysieren.

Diskussion:

Die Herren F. Hahn, W. Böttger.

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. W. I. Müller, Wien.

Geschäftliche Sitzung:

Bericht des Vorsitzenden über die Entwicklung der Fachgruppe. Die Mitgliederzahl ist von 270 auf 330 gestiegen. Die Rundfrage betreffs Feststellung von Vortragsthemen hatte das Ergebnis, daß für nächstes Jahr Vorträge über ein größeres Verhandlungsthema in Aussicht genommen werden. Die Wahlen ergaben Wiederwahl des Herrn Dr. H. Kühne, Wiesdorf, als stellvertretenden Vorsitzenden und des Herrn Prof. Dr. Höngschmid, München, als stellvertretenden Schriftführer.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. W. Klemm, Hannover: „Über die Ammoniakate einiger Trihalogenide.“ (Versuche von E. Tanke u. J. Rockstroh.)

Es werden die Ammoniakate der Aluminiumhalogenide, der Indiumtrihalogenide und des Samariumtrichlorids tensimetrisch, calorimetrisch und zum Teil raumchemisch untersucht. Es ergibt sich für alle Verbindungen eine große Anzahl sehr beständiger Ammoniakate. Die allgemeine Regel, daß die Beständigkeit eines Ammoniakates mit der Ladung und mit fallendem Radius des Kations wächst, zeigt sich durchweg bestätigt: Die Ammoniakate der Halogenide der dritten Gruppe sind durchweg beständiger als die der zweiten Gruppe, Aluminiumtrichlorid bildet stabilere Ammoniakate als SmCl_3 .

Besonders besprochen werden die Ammoniakate der Aluminium- und Indium-Trihalogenide; denn bei den wasserfreien Halogeniden dieser Elemente zeigt sich ein sprunghafter Übergang vom Ionengitter zum Molekülgitter zwischen Aluminiumchlorid und -bromid und zwischen Indiumbromid und -jodid. Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit dem allgemeinen Verhalten von Molekülgittern und Ionengittern bei der Addition von Dipolen zeigt, daß die gefundenen Ergebnisse durchaus den Erwartungen entsprechen. Besonders hervorzuheben ist, daß die bisherigen Versuche stark dafür sprechen, daß das Monammin des ein Ionengitter bildenden Aluminiumchlorids sich von einem hypothetischen Molekülgitter des AlCl_3 ableitet, während das Aluminiumtrichlorid-Triammin wieder ein Derivat eines Ionengitters ist. Mit der Anlagerung einer größeren Anzahl von Addenden werden die Derivate von Molekülgittern und Ionengittern identisch. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Wärmetönung, die zur Überführung des AlCl_3 -Ionengitters

in ein Molekülgitter notwendig ist, bei Zimmertemperatur 10–15 Cal. betragen dürfte.

Diskussion:

Die Herren Ruff, Stock.

W. Ahrens, Leipzig: „Studien über die Fällung von Quecksilber- und Cadmiumsulfid, einzeln und aus gemeinsamer Lösung.“

Die Studien bilden eine Fortsetzung der Arbeit: „Über einige Fälle von induzierten Fällungen“ (diese Ztschr. 38, 802 [1925]). Die seitdem ausgeführten Versuche beziehen sich zunächst auf die Frage, ob es zur Bildung eines „Mischsulfids“ mit den früher charakterisierten abweichenden Eigenchaften (vgl. auch LIEBIGS Ann. 453, 315 [1927]) kommt, wenn aus einer Mischung beider Sole die Sulfide zusammen ausgeflockt werden. Dies ist nicht der Fall. Dagegen entsteht ein „Mischsulfid“, wenn nur ein Sulfid als Sol vorliegt und das andere in dem Sol des ersten als Lösungsmittel gefällt wird. — Die weiteren Versuche beziehen sich auf die Frage, ob eine Adsorption von Schwefelwasserstoff an HgS und von Cd-ion an HgS nachweisbar ist. Die Werte, die sich für die Mengen der adsorbierten Stoffe ergeben, sind so klein und überschreiten die Fehlergrenze so wenig, daß besonders die Adsorption von Schwefelwasserstoff an HgS nicht direkt erwiesen ist. Die Peptisierbarkeit von HgS durch Schwefelwasserstoff spricht allerdings dafür. Mit mehr Berechtigung kann die Adsorption von Cd. an HgS als erwiesen gelten; aber auch diese ist recht klein. — CdS zeigt bei der Fällung aus saurer Lösung starke Übersättigung. Durch Impfen mit festem CdS läßt sich auch in Fällen, in welchen selbst bei langem Warten keine Abscheidung entsteht, sogar aus stark sauren Lösungen weitgehende Ausfällung des Cd²⁺ erreichen. In diesem Zusammenhange ist die Frage geprüft worden, ob Cd²⁺ auch aus 2- bzw. 3-norm.-Salzsäure unter gleichem Schwefelwasserstoffdruck bis zu gleichen oder verschiedenen Endkonzentrationen von Cd²⁺ ausgefällt wird, wenn zur Aufhebung der Übersättigung a) CdS, b) HgS (innerhalb der Lösung gebildet) oder c) $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, (das dabei in HgS übergeht) zugesetzt wird. Die Versuche ergeben, daß die Endkonzentrationen je nach der Dauer der Fällung stark schwanken, daß sie aber in den Fällen a) und b) nicht eindeutig tiefer liegen als im Falle c). — Die vorstehenden Versuche haben schließlich zur Prüfung der Annahme geführt, daß das Mitausfallen von CdS (aus einer Cd²⁺ und Hg²⁺ enthaltenden Lösung) sich vermeiden lassen werde, wenn die Konzentrationen von Cd²⁺ und Schwefelwasserstoff hinreichend niedrig gehalten werden. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigen lassen. Das Mitausfallen tritt auch unter solchen Umständen ein, und zwar in steigendem Maße mit wachsendem Quotienten: Cd/Hg-Salz. Außerdem findet das Mitausfallen in stärkerem Maße statt, wenn die Fällung aus einer Lösung mit höherer HCl-Konzentration vorgenommen wird.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der früher gegebenen Deutung für das abweichende Verhalten eines „Mischsulfids“ von CdS und HgS bei der Behandlung mit einem Reagens, durch welches das eine oder das andere Sulfid sollte entzogen werden können.

Diskussion:

Die Herren Feigl, Böttger.

Prof. Otto Ruff, Breslau: „Fortschritte in der Chemie des Fluors.“

Gemeinsam mit W. Olbrich hat Vortr. die Messung der Siedetemperaturen der schwer flüchtigen Fluoride zu einem gewissen Abschluß gebracht. Es wurden die Dampfdruckkurven der Fluoride des Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al und Pb festgelegt. Als das am höchsten siedende Fluorid erwies sich Strontiumfluorid.

Zusammen mit Ernst Ascher wurden die zum Teil noch unbekannten Fluoride der Platin- und Eisenmetalle dargestellt und untersucht, insbesondere RhF_4 , PdF_4 und CoF_3 .

Mit Joseph Fischer und Fritz Luft aber gelang die Darstellung des Stickstoff-3-fluorides, eines farblosen Gases, das sich unter Atmosphärendruck bei etwa —120° ver-