



(Fortsetzung folgt.)

Über eine optische Methode zur Erkennung von Stoffen in Gemischen, Rückständen usw.

Vorläufige Mitteilung.

Von Prof. Dr. HANS WAGNER,

Forschungsinstitut für Farbentechnik an der Württembergischen Staatlichen Kunstgewerbeschule, Stuttgart.

(Eingeg. 17. Juli 1930.)

Beobachtungen an unlöslichen Salzsäurerückständen von Naturockern haben zur Entdeckung einer optischen Prüfmethode geführt, die in Spezialfällen der Farb- industrie sehr gute Dienste zu leisten vermag und die sich auch auf andere Gebiete übertragen läßt, wo in Gemischen verschiedene, chemisch nicht leicht nachzuweisende Bestandteile nebeneinander festgestellt werden müssen. Es ist in erster Linie an keramisch-chemische und an mineralogische, weiterhin aber auch an allgemeinanalytische Untersuchungen zu denken. In dem Fall, der zur Entdeckung der zu besprechenden Methode geführt hat, lag der Salzsäurerückstand eines Naturockers vor, in dem neben Quarz und Silicaten Schwerspat nachzuweisen war, und zwar in einer sehr kleinen Substanzprobe. Die Flammenreaktion hatte vollständig versagt, so daß Abwesenheit von Schwerspat vermutet wurde. Die mikroskopische Betrachtung gab weder im Hell-, noch im Dunkelfeld, noch im polarisierten Licht mit Gipsplatte sichere Anhaltspunkte. Deshalb wurde versucht, auf optischem Wege die verschiedenen Bestandteile zu unterscheiden, nämlich nach ihrem Verhalten gegenüber bestimmten Flüssigkeiten, deren Lichtbrechungsvermögen mit dem eines Bestandteils zusammenfiel. Es wurde zunächst versucht, das Bariumsulfat durch Einbetten in ein Medium desselben Brechungsindex zum Verschwinden zu bringen, und zwar wurde der Vorversuch natürlich mit reinem BaSO₄ ausgeführt. Als Medium wurde Phenylsenföl gewählt. Schon mit bloßem Auge wurde nun an Stelle des erwarteten Verschwindens der Bariumsulfatteilchen das Auftreten einer sehr deutlichen Farberscheinung beobachtet. Die auf einem Objektträger befindliche Dispersion erschien in der Durchsicht, gegen eine Lichtquelle gehalten, gelb, im zerstreuten durchfallenden Licht dagegen intensiv blau. Im Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung und entsprechender Spiegelstellung, die nicht das volle Licht durchläßt, waren die Einzelteilchen an der deutlichen Blaufärbung erkennbar. Bei der mikroskopischen Betrachtung des fraglichen Salzsäurerückstands in Phenylsenföl war es spielend leicht möglich, das Vorhandensein von Bariumsulfat neben Bestandteilen anderen Lichtbrechungsvermögens an der Blaufärbung der BaSO₄-Teilchen nachzuweisen.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß es z. B. auch gelingt, in einem Gemisch von Tonerhydrat und Bariumsulfat (Blancfixe) die beiden Bestandteile nachzuweisen, und zwar das BaSO₄ beim Einbetten in Phenylsenföl, und das Tonerhydrat beim Einbetten in Toluol, jeweils an der Blaufärbung der entsprechenden Teilchen. In Gemischen von Kaolin und Bariumsulfat ließ sich letzteres in Phenylsenföl bei 10% Gehalt noch sehr deutlich nachweisen. Voraussetzung für die Erkennung bestimmter Bestandteile in entsprechenden Medien scheint, soweit bisher meine Beobachtungen reichen, zu sein, daß erstens die andern Bestandteile ungefärbt sind, und zweitens, daß die verschiedenen Bestandteile in der mikroskopischen Ebene nebeneinanderliegen und nicht zu homogen erscheinenden Teilchen agglomeriert sind. Da es sich bei Untersuchungen, die nach dieser Methode ausgeführt werden, meist um farblose Substrate, Tone oder um Salzrückstände handelt, die von färbenden Anteilen bereits befreit sind, spielt die erstgenannte Einschränkung eine geringe Rolle. Wichtiger ist die zweite, weil sie z. B. den Nachweis von BaSO₄ in Titanweiß oder Lithopone nicht gestattet. Andererseits läßt sich aber darauf eine Unterscheidung zwischen Substrat- und Verschnittfarbe gründen.

Inwieweit sich die oben für Bariumsulfat und Tonerhydrat gemachten Beobachtungen verallgemeinern lassen, kann vorerst noch nicht gesagt werden, doch liegen bereits einige weitere Feststellungen vor, die sich allerdings in erster Linie auf Substanzen beziehen, die in der Farbtechnik von Bedeutung sind. Beispielsweise ist deutliche Blaufärbung in Phenylsenföl auch bei Tricalciumphosphat festzustellen, das sich neben Schwerspat in Naturockern findet, aber durch seine Säurelöslichkeit leicht unterschieden werden kann. Während für Kaolin noch kein optisch „reaktives“ Medium gefunden wurde (nur Gelbfärbung in Benzaldehyd wurde beobachtet), konnte festgestellt werden, daß Quarz in Phenol bronze-grüne, in Benzaldehyd sehr deutlich blauviolette Färbung zeigt. Handels-Asbestpulver (Asbestine) konnte durch die Blaufärbung in Phenylsenföl als Amphibolasbest erkannt werden. Eine Verwechslung mit BaSO₄ ist unter dem Mikroskop bei den ausgeprägten Kristallformen des Asbests nicht möglich. Calciumsulfat ist bis

jetzt nur in einer behelfsmäßigen Mischung von Xylol und Benzaldehyd untersucht worden, wo sich eine, wenn auch nicht sehr ausgeprägte Violettfärbung zeigte. Immerhin lassen sich CaSO_4 und BaSO_4 sehr leicht auf diesem Wege nebeneinander nachweisen, ja selbst das im Brechungsindex dem BaSO_4 sehr nahe kommende SrSO_4 kann an der schwächeren Blaufärbung in Phenylsenföl bei einiger Übung unter Zuhilfenahme von Vergleichspräparaten neben BaSO_4 festgestellt werden.

Die Präparate, für die bis jetzt deutliche Färbungen in bestimmten Medien festgestellt wurden, sind hier tabellarisch zusammengestellt. Mit diesem kurzen Hinweis auf die Anwendungsmöglichkeit einer Erscheinung, die als solche wahrscheinlich schon längst bekannt ist, möchte ich mich heute begnügen. Mit der Weiterbildung mikroskopisch-analytischer Methoden scheint mir hier ein Hilfsmittel zur Unterscheidung von Einzelteilchen gegeben, das die früher schon von mir vorgeschlagene Adsorptionsmethode wirksam zu ergänzen vermag¹⁾). Der Hauptvorteil dieser optischen Methode besteht darin, daß man mit geringsten Mengen ohne Substanzverlust zu ar-

beiten vermag. Die Anwendungsmöglichkeit auf dem Gebiet der Farbentechnik wird von mir weiter geprüft werden. Es wäre aber erfreulich, wenn auch andere Fachgebiete aus dieser vorläufigen Mitteilung Anregung schöpfen und versuchen würden, die Methode auf ihre Spezialfälle zu übertragen.

Optischer Nachweis von Substanzen in Medien gleichen oder ähnlichen Lichtbrechungsvermögens.

Farbwirkung
im zerstreut
ten durch-
fallenden
Licht

| Substanz | n | Medium | n | |
|--------------------------------|-------|------------------------------|-------------|-------------|
| Tonerdehydrat | 1,491 | Toluol | 1,495 | hellblau |
| Calciumsulfat | 1,52 | Benzaldehyd zwischen + Xylol | 1,5 u. 1,54 | violett |
| Quarz | 1,55 | Benzaldehyd | 1,546 | blauviolett |
| | | Phenol | 1,55 | bronzegrün |
| Strontiumsulfat | 1,62 | Phenylsenföl | 1,649 | hellblau |
| Amphibolasbest | 1,63 | Phenylsenföl | 1,649 | hellblau |
| Tricalciumphosphat ? | | Phenylsenföl | 1,649 | blau |
| Bariumsulfat | 1,64 | Phenylsenföl | 1,649 | blau |

[A. 94.]

¹⁾ H. Wagner, Körperfarben, S. 307.

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Manganbestimmung in Kobaltstählen¹⁾.

Von P. KRÜGER.

(Versuchsanstalt der Materialprüfung-I der Siemens-Schuckert-Werke in Siemensstadt.)

(Eingeg. 27. Juni 1930.)

Da organische Substanzen mehr oder weniger auf Kaliumpermanganat Einfluß haben, bin ich zu einer Änderung des Verfahrens wie folgt übergegangen:

5 g des Materials werden in einem 500-cm³-Meßkolben in 50 cm³ Salpetersäure (1 : 1) unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Flüssäure (1 : 5) gelöst und kurz aufgekocht. Nach dem Verdünnen mit etwa 100 cm³ Wasser wird vorsichtig mit aufgeschlammtem Zinkoxyd gefällt, zur Marke aufgefüllt und durch einen Faltenfilter filtriert. 300 cm³ des Filtrats werden in einem 800-cm³-Becherglas stark eingeengt, wobei man das Ausfallen von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure verhindert. In die möglichst konzentrierte Lösung bringt man einige Kubikzentimeter gesättigte Kaliumnitritlösung und setzt nach und nach einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu, bis die übrige Flüssigkeit farblos ist (Kaliumnitrit muß im Überschuß vorhanden sein). Nach langerem Stehen spült

¹⁾ Vereinfachung des in dieser Ztschr. 40, 513 [1927] beschriebenen Verfahrens.

man in einem 300-cm³-Meßkolben über. Dann wird zur Marke aufgefüllt und der gelbe Niederschlag durch einen gehärteten Faltenfilter abfiltriert. 100 cm³ des Filtrats, entsprechend 1 g Einwaage, werden in einem 1000 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben überspült und die kochende Lösung wird zur völligen Zerstörung der salpetrigen Säure nach und nach mit soviel Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Nun verdünnt man auf etwa 200 cm³ und setzt gut aufgeschlammtes Zinkoxyd im Überschuß zu, läßt aufkochen und filtriert mit Kaliumpermanganatlösung auf Rosa.

Der Titer der Kaliumpermanganatlösung wurde mit Normalstahl, bezogen vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Dahlem, dem Kobaltnitrat zugesetzt und der auf gleiche Weise behandelt wurde, gestellt.

Die vorstehende abgeänderte und vereinfachte Methode hat sich bei der Untersuchung aller kobalthaltigen Stähle, die in der Großindustrie Verwendung finden, gut bewährt.

[A. 72.]

Über die Art des Zitierens in chemischen Abhandlungen und Lehrbüchern.

Von Prof. Dr. J. Houben, Berlin.

Zu der immer dringlicher werdenden Frage der zweckmäßigsten Abkürzung von Zeitschriftentiteln in den Zitaten habe ich im Vorwort des soeben erschienenen I. Bandes der II. Abteilung meines Werkes „Fortschritte der Heilstoffchemie“ (Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin) kurz Stellung genommen. Das Vorwort war bereits gedruckt, aber noch nicht veröffentlicht, als der Vorschlag Max Speters¹⁾ erschien.

Im folgenden sei noch die Frage berührt, ob zwischen der Zitierung „im Text“ und „unter dem Text“ ein wesentlicher Unterschied gesehen werden darf, wie ihn z. B. Helferich in seiner Besprechung des 3. Bandes der 3. Auflage der „Methoden der organischen Chemie“²⁾ gemacht hat. Hierzu

¹⁾ Chem.-Ztg. 54, Nr. 32, S. 309 [1930].

²⁾ Diese Ztschr. 43, Nr. 15, S. 319 [1930].

ist zu bemerken, daß die fast allgemein übliche Verweisung der Zitate unter den Strich lediglich dem Bedürfnis entsprungen ist, die durch das Anwachsen der anzuführenden Literaturstellen störend häufig gewordene Unterbrechung des Textes zu vermeiden. In vielen Werken und auch in Zeitschriften, so in Semmler, „Die ätherischen Öle“, im „Journal of the chemical society“, stehen die Zitate aber auch heute noch fortlaufend im Text. Ohne mich auf den in der bezeichneten Besprechung berührten Sonderfall einzulassen zu wollen, möchte ich zu erwägen geben haben, wohin wir kommen, wenn zwischen der Erwähnung eines Autors „im Text“ und „im Zitat“ im Sinne Helferichs unterschieden werden soll. Es wäre bei dem Reichtum unseres Fachschriftwesens an Literaturangaben geeignet, kaum absehbare Folgerungen und Ansprüche entstehen zu lassen und damit namentlich den Lehr- und Handbuch-Verfassern eine stilistische Belastung aufzubürden, die ganz das Gegenteil der in der Besprechung gewünschten Kürzung und Verbilligung bewirken müßte. (Eine solche Kürzung im Falle