

FACHGRUPPENSITZUNGEN*)

I. Fachgruppe für analytische Chemie.

Vorsitzender: Dr. Fresenius, Wiesbaden.

Sitzung am 8. Juni 1933 (etwa 60—70 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. R. Fresenius, Wiesbaden: „Die wichtigsten Fortschritte der analytischen Chemie im letzten Jahre.“

Ein Überblick über die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1932 lehrt, daß, abgesehen von der Auffindung neuer Reaktionen, die rein chemischen Arbeiten sich in den gewohnten Bahnen bewegen — Ausgestaltung und Verbesserung alter bekannter Verfahren. Neue Anregungen und Fortschritte verdankt die analytische Chemie, wie so oft in den letzten Jahren, namentlich den Arbeiten auf physikalisch-chemischem, physiologisch-chemischem bzw. mikrochemischem Gebiet. Daß aber auch durch rein chemische Arbeiten die analytische Chemie gefördert worden ist, wird an einigen Beispielen gezeigt. —

Dr. U. Ehrhardt, Bitterfeld: „Stand der Arbeiten für die Normung von Laboratoriumsgeräten.“

Die unverkennbaren Fortschritte in der Normung der Laboratoriumsgeräte wurden in den letzten Jahren durch die Wirtschaftskrise merklich gehemmt; trotzdem sind einige bemerkenswerte Neuerungen zu verzeichnen. In einem Film werden an einigen Beispielen die Vorteile, die mit der Benutzung genormter Geräte verknüpft sind, vorgeführt. Es folgt dann die Besprechung von noch ungeklärten Einzelfragen, die z. Zt. bei den Normungsarbeiten eine Rolle spielen. Die Vereinheitlichung der Abmessungen für genormte Schläife und Normalschläife, sowie die damit zusammenhängende Abänderung der Anschlußmaße werden erörtert und Anregungen zu einer Erweiterung der Eichordnung gegeben, um sie den Bedürfnissen der Praxis anzupassen.

Im Anschluß hieran werden die in den letzten drei Jahren neu ausgearbeiteten Normblätter (Pyknometer, Azotometer, Chlor-gasbürette, Nitrometer, Stockthermometer und Soxhletapparate) und insbesondere die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten mittels der Dinspindel besprochen. Zum Schluß wird das Normblatt für die hydrolytische Klasseneinteilung der Gläser im einzelnen erläutert und einer kritischen Betrachtung unterzogen. —

Aussprache:

W. Fresenius, Wiesbaden: Es ist wünschenswert, daß bei Neukonstruktionen nicht unnötig Formen vorgeschlagen werden, die von den genormten abweichen, z. B. nicht immer neue Extraktionsapparate angegeben werden. — Eine Anfrage von Düsing, Berlin, beantwortete Friedrichs, Stützendorf: „Hähne lassen sich jetzt austauschbar herstellen, ohne daß ihre Dichtigkeit geringer ist als die guter Hähne mit gewöhnlichem Schliff. Es war jedoch erforderlich, einen spitzeren Kegelwinkel als den genormten zu wählen (1 : 15 statt 1 : 10), da bei stumpferem Kegel das Hahnfett sich infolge seiner Oberflächenspannung leicht zusammenschiebt und Rillen bildet.“ — Toussaint, Essen. — Niemeyer, Genthin.

Prof. Dr. rer. nat. W. Gerlach, München: „Spektralanalytische Erfassung kleinsten Mengen.“

Die Ausarbeitung neuer Lichtanregungsmethoden für die quantitative Spektralanalyse bietet heute die Möglichkeit, Stoffe jeglicher Art, Metalle, Legierungen, gelöste und geschmolzene Salze, hochschmelzende Pulver, Mineralien, schließlich organische Präparate aus Pflanzen- und Tierreich, inenschliche Organe, Sekrete und Exkrete, auf ihren Metallgehalt zu untersuchen. Die Vorteile der spektralanalytischen Methode liegen besonders in der Einfachheit, in der ziemlich unspezifischen Arbeitsweise, in der Eindeutigkeit und in der Empfindlichkeit.

*) Anmerkung der Schriftleitung: Die Aussprachen konnten nur teilweise wiedergegeben werden. Die Namen der Diskussionsredner wurden insoweit aufgeführt, als sie in den von den Fachgruppen übermittelten Unterlagen enthalten waren. Nachträge zu den Aussprachen können wir nicht mehr bringen.

Letztere, die für die meisten Metalle 10^{-7} bis 10^{-8} g — für manche noch weniger — beträgt, gestattet auch kleine Substanzmengen zu analysieren. Die direkte Verwendung des zu untersuchenden Materials ohne chemische Aufarbeitung vermeidet die in der Unreinheit aller Reagenzien bedingten Fehlerquellen.

Es werden einige spezielle Anwendungsbeispiele besprochen, u. a. die Prüfung reinster Metalle, die Prüfung von Atomgewichtssubstanzen, die Unterstützung kriminalistischer Aufgaben durch die Spektralanalyse.

In zahlreichen Analysenfällen ergibt sich auch die Möglichkeit, angenehme quantitative Analysen bis herab zu den kleinsten noch nachweisbaren Spuren spektralanalytisch durchzuführen. Dieser Methode kommt in der Entwicklung der Schwermetalltherapie eine besondere Bedeutung zu, weil sie die Ausscheidung bzw. die Ablagerung der Metalle in den verschiedenen Organen zu lokalisieren ermöglicht. —

Aussprache:

O. Ruff, Breslau: Der Ca-Gehalt in Platin dürfte weniger durch eine Staubdecke als durch legiertes Ca veranlaßt sein ebenso wie CaO durch Fe bei hoher Temperatur zu Ca-Dampf reduziert wird, könnte Ähnliches durch Pt geschehen. Die Beobachtung von Ca in Pt würde also verraten, daß Pt heute in CaO-Gefäßen geschmolzen wird. — Peters, Göttingen, bemerkt zur Frage des von Gerlach erwähnten hohen Scandium-Gehaltes in einem amerikanischen Aluminium, daß sich in Bauxit durchweg 0,01% Ga_2O_3 findet; wegen der großen Ähnlichkeit der Ionenradien von Ga und Al geht das Ga in den Kristallbau des Bauxits ein. Scandium findet sich durchweg zu etwa 0,0005%. Vielleicht ist der Bauxit, der den Rohstoff des scandiumreichen Aluminiums darstellt, durch Verwitterung aus einem augit- oder hornblendereichen Gestein entstanden. Hornblende und Augit enthalten nämlich nicht selten 0,01% Sc_2O_3 . — Schleicher, Aachen. — Feußner, Hanau.

Dr. H. Fischer, Berlin: „Dithizon als Hilfsmittel zur Suche nach Schwermetallspuren.“

Die Farbreaktionen des Dithizons (Diphenyl-Thiocarbazone) sind wegen ihrer überaus niedrigen Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen für die Spurensuche besonders geeignet. Trotz der mannigfachen Reaktionsfähigkeit des Dithizons gelingt bei einer Reihe von Metallen eine spezifische Einstellung der Reaktion durch passende Wahl der Bedingungen. Man gelangt dabei zu Grenzverhältnissen, die in der Regel günstiger als bei den meisten bisher bekannten mikrochemischen Nachweisen liegen.

Hierzu einige Beispiele: Durch Ausführung des Nachweises von Blei in Gegenwart von KCN können 16 sonst störende Elemente „maskiert“ werden. Eine Störung des Pb-Nachweises durch Sn(II) oder Tl(I) kann durch vorherige Überführung dieser Elemente in die höheren Valenzstufen ausgeschaltet werden. Pb läßt sich in anderen Metallen vielfach noch in Größenordnungen von tausendstel Prozenten nachweisen und auch quantitativ (colorimetrisch) bestimmen. Kupfer gibt mit Dithizon in saurer Lösung eine Violettfärbung (Erfassungsgrenze 0,008%, Grenzkonzentration 1 : 6 250 000). Diese neue Reaktion übertrifft auch im Grenzverhältnis zu anderen Metallen die bisher bekannten Nachweise (z. B. sind noch $4 \cdot 10^{-4}\%$ Cu im Ni und Co, $3 \cdot 10^{-4}\%$ im Zn nachweisbar). Durch geeignete „Maskierung“ von Ag, Au, Hg gelingt der Cu-Nachweis auch neben diesen Metallen. Cadmium ist in 5%iger NaOH mit Dithizon durch eine Rotfärbung erkennbar, die nur durch wenige Elemente gestört wird. Im Zn sind bis zu $4 \cdot 10^{-3}\%$ Cd, im Pb sogar bis zu $8 \cdot 10^{-4}\%$ nachweisbar.

Silber ist außer in alkalischer Lösung durch die bekannte Violettfärbung, empfindlicher in schwach saurer Lösung durch eine Gelbfärbung nachweisbar (E.-G.: 0,04γ, G.: 1 : 1 200 000). Durch „Maskierung“ gelingt der Nachweis auch neben anderen Edelmetallen. Im Cu ist in alkalischer Lösung noch $3 \cdot 10^{-2}\%$, neben Pb in saurer Lösung noch $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ Ag nachweisbar.

Bei Anwendung sehr großer Volumina wässriger Lösung auf sehr kleine Volumina Dithizon- CCl_4 -Lösung erhöhen sich

die Grenzverhältnisse durch „extraktive Anreicherung“ erheblich, z. B. sind noch $6 \cdot 10^{-5}\%$ Cu im Zn, $5 \cdot 10^{-5}\%$ Ag im Pb, $6 \cdot 10^{-6}\%$ Cd im Pb nachweisbar. —

Aussprache:

Bohnenkamp, Würzburg: Bei der Anwendung des Dithizonverfahrens für medizinische Bedürfnisse, wenigstens zum Nachweis des Bleis in den menschlichen Abscheidungen, erweist sich diese Methode dem spektralanalytischen Verfahren überlegen. An den Nachweisgrenzen sind die Bleilinien recht schwach. Zudem muß man vor allem mit Quarzoptik im ultravioletten Gebiet arbeiten, wenn man sich nicht nur mit der blauen Bleilinie im Sichtbaren begnügen will. Mit den Dithizon-Reaktionen nach Vortr. kann man den Bleinachweis im Harn eine ganze Größenordnung empfindlicher gestalten als mit der optischen Methode. — Auf eine Anfrage von Kangro, Braunschweig, zum Begriff der Mehrdeutigkeit erwidert Vortr., daß die Mehrdeutigkeit auch bei gleicher Ausführung der Reaktion, z. B. in neutraler Lösung, keinesfalls für alle Metalle dieselbe sein muß, da die Affinität der verschiedenen Metalle zum Dithizon ganz verschieden ist. — Söllner, Ludwigshafen (Rh.).

Priv.-Doz. Dr. E. Lederer, Hamburg: „Die Restspannungsmethode als Hilfsmittel bei der Spurensuche.“

Wird eine Kondensatorplatte, die einer geerdeten gegenübersteht, nach der Aufladung geerdet, so sinkt ihr Potential auf Null, wenn das Dielektrikum zwischen den Platten einheitlich ist. Handelt es sich aber um ein geschichtetes Dielektrikum, so verbleibt (Maxwell, Riecke) eine Restspannung. Ein solches geschichtetes Dielektrikum erhält man auch bei Anwendung sehr kleiner Platten (Spitzen aus einem Draht von wenigen μ) in kolloiden Lösungen, z. B. Emulsionen wässriger Lösungen in Hexan. Die Restspannung ist ein Hilfsmittel, um in geeigneten Fällen Abbauprodukte höherkomplizierter Substanzen festzustellen, die mit den üblichen chemischen Methoden schwer oder nicht zu ermitteln sind. So haben beispielsweise wässrige Emulsionen von Phosphatiden in Hexan die Restspannung Null, solange die Phosphatide nicht abgebaut sind. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ruft einen Abbau hervor, der sich sonst kaum nachweisen läßt, jedoch eine erhebliche Restspannung (die bei längerer Bestrahlung wieder abnimmt) mit sich bringt. Interessanterweise wurden Restspannungsänderungen von gleichem Sinne bei Seren von gesunden bzw. nichtkarzinomatösen Menschen gegenüber jenen von karzinomatösen gefunden, so daß sich auf diese Methode eine Diagnosenmöglichkeit für Krebserkrankung aufbauen läßt. —

Dr. F. Löwe, Jena: „Quarzstaub in der Atemluft als besondere Gefahrenquelle und seine Erkennung in Staubgemengen.“

Die in der Luft schwebenden kleinen Teilchen organischer und anorganischer Natur, die wir unter dem Sammelnamen Staub zusammenfassen, können nur, soweit sie kleiner als etwa 0,01 mm sind, in die Luftwege eindringen, die größeren werden auf den Schleimhäuten von deren Flimmerepithel wieder nach außen befördert. Für den Menschen, insbesondere bei der Berufsarbeit, sind alle Arten von Staub lästig; wirklich gesundheitsschädigend sind insbesondere Metallstaub (As, Fe, Cu, Pb) und Quarzstaub, weil sie sich im Laufe der Jahre in der Lunge anhäufen, die feinen Wandungen der Lungenbläschen, deren gesamte Oberfläche beim Erwachsenen rund 100 m^2 beträgt, zerstören und so zu einer chronischen Erkrankung der Lunge (Siderose, Silicose) führen. Auch ohne Anschauung der anatomisch bekannten schwarzen „Kupferlungen“ aus dem Mansfelder Kupferschieferbau begreift man die Wichtigkeit einer systematischen Bekämpfung des Staubgehalts der Atemluft. Die Bekämpfung einer Staubart ist erst möglich, wenn man sie einwandfrei erkennt; die mikroskopische Unterscheidung nach ihrer Herkunft ist um so schwerer, je kleiner die Teilchen sind. Metallische Stäubchen können oft durch eine mit einer Änderung der Farbe verbundene chemische Reaktion erkannt werden. Bei mineralogischen Staubgemengen jedoch, wie sie z. B. von den Bohrmaschinen im Kohleschieferflöz entstehen, war bisher von den drei Hauptbestandteilen: Kohle, Schiefer und Quarz, nur die Kohle leicht faßbar. Man pflegt z. B. in Südafrika das auf einem Objekträger aufgefangene und fixierte Staubpräparat so hoch zu erhitzen, daß

die Kohle verbrennt. Des Tonschiefers und des Quarzes wird man aber dabei noch nicht habhaft. Nun ist gerade die Erfassung der Quarzstäubchen besonders wichtig, weil jeder Betriebsort, an dem im Kubikzentimeter mehr als 300 Quarzteilchen enthalten sind, der Aufsichtsbehörde gemeldet werden muß; die Silicose gehört zu den anzeigenpflichtigen Berufskrankheiten. Es ist nun dem Verf. gelungen, die Quarzstäubchen von den anderen Bestandteilen eines Staubgemenges dadurch eindeutig zu unterscheiden, daß sie mit einer Flüssigkeit von fast identischem Brechungsindex, dem Tetralin, benetzt und dadurch unsichtbar gemacht werden. Die Auszählung eines Staubfleckes im Netzmikrometer des Mikroskops vor und nach der Behandlung mit Tetralin, für die Dr. Sorgenfrei, Bad Elster, eine bestimmte Technik ausgearbeitet hat, liefert zwei Staubzahlen pro Kubikzentimeter; deren Differenz ist die gesuchte Quarzstaubzahl, auf die die behördliche Beurteilung der Schädlichkeit der Luft am Betriebsort sich gründet.

Vortr. schloß mit einigen erläuternden Projektionen. —

Dr. W. Bielberg, Freiberg i. Sa.: „Zur Bestimmung kleiner CO-Mengen in der Luft.“

Die qualitative Bestimmung von CO in Luft mittels Blutlösung wird bekanntlich im allgemeinen so ausgeführt, daß man Blutlösung, die der Luftprobe ausgesetzt war, mit Reduktionsmitteln behandelt, wobei das entstandene CO-Hämoglobin unverändert bleibt und spektroskopisch kenntlich ist. Die Absorptionsspektren von O- und CO-Hämoglobin selbst unterscheiden sich jedoch bereits deutlich genug, so daß an sich auch eine direkte Unterscheidung möglich wäre. Bei kleinen CO-Gehalten wird aber nur ein Teil des O-Hb in CO-Hb umgewandelt. Die dabei anfallenden Gemische sind im einfachen Spektroskop nicht mehr ausreichend zu charakterisieren. Die bei solchen Gemischen von O- und CO-Blut zu beobachtenden Verlagerungen der Absorptionsbanden sind jedoch spektralphotometrisch erfassbar. Da nun das Mischungsverhältnis O-Blut CO-Blut vom CO-Gehalt der einwirkenden Luftprobe abhängt (für jeden CO-Gehalt von etwa 0,5% abwärts stellt sich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein charakteristisches Gleichgewicht ein) und andererseits dieses Mischungsverhältnis aus der Verlagerung der Absorptionsbanden bestimmbar ist, so läßt sich umgekehrt aus dem spektralphotometrischen Ergebnis auf den CO-Gehalt einer zu untersuchenden Luftprobe schließen. Für die spektralphotometrische Messung verwendet Vortr. mit gutem Erfolge das Stufenphotometer von Zeiss; als Lichtquelle wird zweckmäßig die Hg-Lampe benutzt. —

Sitzung am 9. Juni 1933 (etwa 36 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorsitzender: Dr. R. Frese-
nius; stellvertr. Vorsitzender: Prof. Deiß; Schriftführer:
Dr. Helm. Fischer, stellvertr. Schriftführer: Dr. Ehrhardt,
Kassenwart: Dr. Vagt, Beisitzer: Prof. Emich, Prof. Jande-
r, Göttingen, Prof. Schleicher.

Wissenschaftliche Sitzung:

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Georg Lockemann, Berlin:
„Über Nachweis und Bestimmung von Rhodan, Brom und Jod
in Blut und anderen Körperflüssigkeiten.“ (Nach Versuchen
gemeinsam mit Th. Kunzmann.)

Die bei Untersuchung von Blut und anderen Körperflüssigkeiten zunächst notwendige Beseitigung von Eiweiß geschieht am vorteilhaftesten durch Zusatz von Trichloressigsäure und nachfolgendes Abfiltrieren. Nachweis und Bestimmung von Rhodan, Brom und Jod wird auf colorimetrischem Wege ausgeführt. Bereits mit weniger als einem cm^3 lassen sich bei geeigneter Versuchsanordnung quantitative Bestimmungen von genügender Genauigkeit machen. Als Reagens dient für 1. Rhodan: Salzsäure Ferrichloridlösung mit einem Gehalt von $\frac{1}{10}$ FeCl_3 und $\frac{1}{10}$ HCl . 2. Brom: Fuchinschweflige Säure (Schiffssches Reagens). 3. Jod: Natriumnitrit und Essigsäure, oder Ferrichlorid, beide Male unter Zusatz von Stärkelösung.

Die einzelnen Proben werden in einem besonderen kleinen Röhrchengestell auf colorimetrischem Wege geprüft, indem sie in Röhrchen von $0,25 \text{ cm}^2$ lichtem Querschnitt zwischen zwei Reihen von Vergleichsröhren mit bekanntem, steigendem Gehalte verschoben werden. Der Vergleich mit stets frisch unter den gleichen Bedingungen hergestellten Vergleichs-

proben übertrifft alle anderen colorimetrischen Bestimmungsverfahren an Zuverlässigkeit.

Die dabei erreichbare untere Nachweisgrenze beträgt, bezogen auf den Gehalt der Untersuchungsproben, für 1. Rhodan: 0,005 millimolar, entsprechend 0,29 mg im Liter. 2. Brom: 0,001 millimolar, entsprechend 0,08 mg im Liter. 3. Jod: 0,0002 millimolar, entsprechend 0,025 mg im Liter. —

Dr. R. Kölliker, Berlin: „Fortschritte in der Entnahme und Bestimmung kleinstter Gasmengen.“ (Dieser Vortrag fand nochmals und vor größerem Zuhörerkreis in der Fachgruppe für Luftschutz statt und ist deshalb dort, Seite 436, referiert.)

Dr. O. Feußner, Hanau: „Die Frage konstanter und reproduzierbarer elektrischer Lichterzeugung für technische Spektralanalyse.“

Zur quantitativen Auswertung von Spektrogrammen muß das gegenseitige Intensitätsverhältnis möglichst aller Linien nur von der Zusammensetzung der Untersuchungselektroden abhängen, nicht aber von schwankenden äußeren Einflüssen, wie Entladungsbedingungen und ähnliches; dies besonders deshalb, weil sehr oft allgemeine Änderungen im Spektralcharakter Hinweise auf bestimmte Zusammensetzung der Elektroden geben. Die Elektroden sollen so angeordnet sein, daß durch ihre eigene Schattenwirkung nicht wechselnde Teile der das Spektrallicht emittierenden Funkenbahn ausgebündet werden können, da innerhalb des Funkens selbst der spektrale Charakter erheblichen Wandlungen unterworfen ist.

In allgemeinen ist ein Spektrum um so funkenähnlicher, d. h. meistenteils auch um so linienreicher, je höher die Temperatur des emittierenden Metalldampfes ist. Der Metalldampf pflegt in Form von Fackeln, die keineswegs immer in die Richtung der Verbindungslien der Elektroden fallen, von den Elektroden zu entweichen und ist in der Nähe seiner Entstehungsstelle in der Temperatur am höchsten; daher die Notwendigkeit, die wechselnde Ausblendung durch die Elektroden selbst usw. zu vermeiden. Im übrigen steigt die Temperatur des Metalldampfes mit zunehmender Stromstärke und Strombelastung (Ampere pro Quadratmillimeter) im Funken. Bei Benutzung von sogenannten „kondensierten“ Funken ist nun die Stromstärke im Funken durch die Größe, der Kapazität und durch die Wellenlänge der entstehenden Hochfrequenzschwingung bestimmt. Je höher die Kapazität und je kürzer die Wellenlänge, um so höher die Strombelastung, um so heißer der entstehende Metalldampf, um so funkenähnlicher das Spektrum. Auch bei festgehaltener Wellenlänge und Kapazität steigt aber die Stromstärke im Funken durch Steigerung der Entladungsspannung beim Überschlag. Wegen der Inkonstanz dieser Spannung ohne Verwendung besonders steuernder Organe ändert sich für gewöhnlich der Charakter des Spektrums in erheblichen Grenzen. Man muß deshalb für konstante Überschlagsspannung Sorge tragen, was am besten durch Steuerung der Entladung mit Hilfe eines rotierenden Unterbrechers geschieht. Zur Vermeidung von Selbstabsorption und Änderung der Entladung infolge der Erhitzung der Elektroden wird weiterhin die Verwendung eines angekoppelten Schwingungskreises vorgeschlagen, wodurch nach einer im einzelnen festzulegenden Anzahl von Hochfrequenzschwingungen ein exaktes Erlöschen der Entladung stattfindet.

Unter Benutzung dieser Gesichtspunkte ist ein neues Gerät entwickelt worden, das bei leichter und übersichtlicher Bedienbarkeit Funkenspektrogramme von bisher unerreichter Konstanz und Reproduzierbarkeit zu erreichen gestattet. Um für verschiedene Untersuchungszwecke die zugehörigen Entladungsarten einzustellen zu können, sind drei verschiedene Schaltungen, mit geringer, mit mittlerer und mit hoher Strombelastung des Funken vorgesehen. Die Entladungsspannung wird durch einen synchron umlaufenden Unterbrecher konstant gehalten. Das sichere Erlöschen der Entladungen wird durch Anwendung von Wienschen Löschenkosten und geeigneter Ankopplung des Sekundärkreises erzielt. Da die Wellenlänge praktisch einflußlos auf den Charakter des Spektrums ist, wird mit konstanter Wellenlänge gearbeitet, wodurch sich eine wesentliche Vereinfachung in der Bedienung ergibt. —

Aussprache:

Gerlach, München.

Dr. J. Fischer, Breslau: „Über die Bestimmung des Fluors nach der Bleichlorofluoridmethode bei Gegenwart von Sulfaten.“

Die Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid liefert, wie der Verfasser bereits früher ausgeführt hat, bei geeigneter Modifikation der von Stark angegebenen Methode sehr gute Werte. Bemerkenswert ist, daß die Gegenwart von Kieselsäure bei diesem Verfahren nicht stört, daß also auch der Fluorgehalt von Silicofluoriden so bestimmt werden kann.

Sehr einfach gestaltete sich ferner die — sonst nur indirekt auszuführende — Bestimmung von Fluor in Gegenwart von Sulfaten und Phosphaten, wenn man nach dem von Willard u. Winter angegebenen Verfahren das Fluor durch Destillation mit Überchlorsäure verflüchtigt und im Destillat das Fluor als Bleichlorofluorid bestimmt. Die Methode gestattet nicht nur, noch kleine Fluormengen (20 mg) mit befriedigender Genauigkeit ($\sim 2\%$) zu bestimmen, sondern zeichnet sich auch durch Einfachheit und Schnelligkeit aus. —

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig.

Sitzung am 9. Juni 1933 (etwa 90 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Bis zur Neuregelung verbleibt der bisherige Vorstand im Amt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. W. Jander und Dr. E. Hoffmann, Würzburg: „Die Reaktionen zwischen CaO und SiO_2 im festen Zustande.“

Beim Erhitzen von CaCO_3 bzw. CaO und SiO_2 können sich von etwa 650° an im festen Zustande vier verschiedene Silicate bilden, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ und $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Die Aufklärung, welche Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen entstehen, wurde von uns systematisch in Angriff genommen. Während man zur Untersuchung bisher auf qualitative mikroskopische Beobachtungen angewiesen war, gelang es uns, eine quantitative analytische Methode zur Bestimmung der einzelnen Silicate und der Ausgangskomponenten, CaO und SiO_2 , zu finden.

Als erstes wurde zunächst die Reaktion bei 1200° in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, von der Zeit und von der vorhergehenden Durchmischung untersucht. Dabei ergab sich, daß sich durchweg zuerst neben unreaktierten Teilen praktisch nur $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ vorfindet. Bei Überschuß von CaO ist und bleibt dieses auch bei längeren Erhitzungszeiten das Hauptprodukt; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bildet sich bei 1200° nur in geringem Maße. Bei Überschuß von SiO_2 , dagegen entsteht aus dem Disilicat sehr bald über das $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ das Metasilicat, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Das Disilicat verschwindet aber erst dann vollkommen, wenn auch aller freier Kalk verbraucht ist. Das molare Mischungsverhältnis $1:1$ nimmt eine Mittelstellung ein. Der Prozentgehalt an Disilicat nimmt zuerst mit der Zeit zu, geht dann über ein Maximum, um zum Schluß Null zu werden. Genau so verhält sich das $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, nur zeitlich später, so daß zum Schluß der Wollastonit übrigbleibt.

Aus den Funden geht hervor, daß bei der Reaktion von CaO mit SiO_2 bei 1200° sich an der Berührungsfläche der CaO - und SiO_2 -Körner eine Reaktionszone von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bildet. Durch Diffusion von CaO durch diese Zone oder aus ihr heraus können dann je nach dem Mischungsverhältnis die anderen calciumärmeren Silicate entstehen. —

Aussprache:

Roth, Braunschweig: Fast alle Bildungswärmen der Silicate sind sehr unsicher. — Hüttig, Prag. — Krauß, Braunschweig.

Dr. C. Kröger, Breslau: „Die Einwirkung von Quarz und Alkalisilicaten auf Alkalicarbonate.“

Die in den ternären Systemen Alkalioxyd— SiO_2 — CO_2 auftretenden Gleichgewichte, welche für die Petrologie und die Technik von Interesse sind, wurden manometrisch gemessen. Es ergab sich, daß bei Li_2CO_3 kein univariantes, sondern ein divariantes System vorliegt. Li_2CO_3 beginnt bei $\approx 750^\circ$ zu dissoziieren. Die sich mit steigender Temperatur einstellenden Gleichgewichtsdrucke sind von der Menge des gebildeten Li_2O abhängig.