

## Die wichtigsten Fortschritte der analytischen Chemie im letzten Jahre.

Von Dr. R. FRESENIUS, Wiesbaden.

(Eingeg. 28. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933.

An die Herausgeber der Zeitschrift für analytische Chemie ist die Anfrage gerichtet worden, ob einer von ihnen bereit sei, in der Sitzung unserer Fachgruppe in Würzburg einen Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1932 zu geben. Indem dieser Aufforderung entsprochen wird, muß ich mich bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit<sup>1)</sup> darauf beschränken, an einzelnen Beispielen darzulegen, in welcher Richtung nach meiner Ansicht im vergangenen Jahre Fortschritte erzielt worden sind.

Die Aufsuchung neuer, möglichst spezifischer Reaktionen, namentlich aber die Ausgestaltung und Verfeinerung bekannter Reaktionen stand in dem letzten Jahre im Vordergrund des Interesses. Deshalb ist mit Recht die „Spurensuche“ als Verhandlungsthema für die heutige Sitzung aufgestellt worden.

Zum Nachweis des Silbers in sehr verdünnten Lösungen wurden namentlich Katalysereaktionen herangezogen. Prinzipiell ermöglicht jede Feststellung von Unterschieden in der Geschwindigkeit einer normalen und der einer katalytisch beschleunigten Reaktion die Erkennung des Katalysators. Eine praktische Verwendung kann aber nur eine solche Katalysereaktion finden, bei der die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bequem erkannt wird. Je nach der Geschwindigkeit der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion kann man dann mit oder ohne Anstellung einer Vergleichsprüfung an dem Nachweis eines Reaktionsproduktes das Vorhandensein eines bestimmten Katalysators erkennen.

Man kann aber auch eine für sich allein nur sehr langsam verlaufende und deshalb analytisch nicht verwertbare Reaktion derart katalytisch beschleunigen, daß eine Erkennung möglich ist. Dann ist die katalysierte Reaktion nicht das Nachweismittel für den Katalysator, sondern dieser ist ein Hilfsmittel für die Erhöhung der Empfindlichkeit eines Nachweises.

Der Silbernachweis von Feigl und Fränkel<sup>2)</sup> beruht auf der Beschleunigung der Reaktion zwischen Mangan-(3)- bzw. Mangan-(4)-Lösungen und Salzsäure durch Silberchlorid. Die braunen Mn-Lösungen sind, obwohl 2,5 n-salzsaurer, haltbar, zeigen bei Zimmertemperatur keine oder nur sehr geringe Chloorentwicklung. Silbernitrat, bzw. das in salzsaurer Lösung vorliegende Silberchlorid wirkt als Katalysator bei der Umsetzung zwischen höheren Manganoxyden und Salzsäure, die braunen Lösungen entfärben sich rasch unter Chloorentwicklung. Analog verhalten sich in salzsaurer Lösung Cerisalze; die orangefarbenen Lösungen, die für sich allein nur sehr langsam unter Chloorentwicklung entfärbt werden, reagieren auf Zusatz von Silbernitrat augenblicklich.

Die Reaktionen, die als Tüpfelproben ausgeführt werden, sind sehr empfindlich.

Erfassungsgrenze<sup>3)</sup>: 0,4 γ Ag bei Verwendung von Mn-Salzen  
0,05 γ Ag bei Verwendung von Ce-Salzen  
Grenzkonzentration<sup>3)</sup>: 1 : 120 000 Mn  
1 : 1 000 000 Ce.

<sup>1)</sup> In diesem Rahmen mußte von der Besprechung potentiometrischer und polarographischer (Heyvorsky) Methoden ebenso wie auch der biologischen Anwendungen abgesehen werden.

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 544.

<sup>3)</sup> Im folgenden abgekürzt E. resp. G.-K.

Hahn<sup>4)</sup> beobachtet die bei der Reduktion von Quecksilberchloridlösung durch Hypophosphit auftretende Kalomeltrübung. Durch ganz geringe Mengen Silber wird diese Reaktion außerordentlich beschleunigt. Bei Benutzung eines Nephelometers können Konzentrationen von 1 γ im Liter noch sicher erkannt werden.

Die Beschleunigung der Einwirkung von Natriumhypophosphit auf Nickelsalzlösungen, die zur Abscheidung von Nickel führt, benutzen Feigl und Fränkel<sup>5)</sup> zum Nachweis von Palladium, Platin, Osmium und Ruthenium. Diese Reaktion ist namentlich bei Palladium äußerst empfindlich.

	Pd	Pt	Os
E.:	0,0015 γ	1,5 γ	0,5 γ
G.-K.:	1 : 6 600 000 000	1 : 6 000 000	1 : 20 000 000

Durch Zusatz von Kaliumjodid, das ja mit Pd<sup>+</sup> unlösliches Palladojodid bildet, wird die katalytische Wirkung des Palladiums völlig aufgehoben.

Eine katalytische Reaktion der zweiten Art, bei der die Reaktion durch Zusatz eines Katalysators empfindlich gemacht wird, ist der von Feigl und Fränkel<sup>6)</sup> empfohlene Mangan-Nachweis durch Oxydation zu Permanganat mit Kupfer als Katalysator.

Zu 2 cm<sup>3</sup> einer 1%igen CuSO<sub>4</sub>-Lösung 1 Tropfen der auf Mangan zu prüfenden Lösung und dann 8–10 cm<sup>3</sup> n/10 Natriumhypobromitlösung. Nach kurzem Kochen färbt sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit je nach dem Mangangehalt mehr oder weniger intensiv rotviolett.

E. : 2,5 γ Mn. G.-K. : 1 : 25 000.

Bei anderer Ausführung derselben Reaktion sind: E. : 3 γ. G.-K. : 1 : 2 000 000.

Durch die induzierte Oxydation von Nickel(2)-Hydroxyd führen Feigl und Fränkel<sup>7)</sup> den Nachweis von Sulfit. Durch die Autoxydation von Schwefeldioxyd kann eine Oxydation von Nickel(2)-oxydhydrat induziert werden. Da aber der Farbübergang von Grün in Schwarz bei kleinen SO<sub>2</sub>-Mengen nur schwer zu erkennen ist, macht man die Reaktion mit Benzidinacetat sichtbar. Sind höhere Nickeloxyde gebildet worden, so bewirken sie die Bildung von Benzidinblau. Streicht man nach erfolgter Einwirkung von SO<sub>2</sub> den Nickelniederschlag auf ein Filter und tüpfelt mit einer Benzidinacetatlösung, so tritt je nach der Menge der anwesenden höheren Nickeloxyde eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung ein.

E. : 0,4 γ SO<sub>2</sub>. G.-K. : 1 : 125 000.

Den Nachweis des Silbers in sehr verdünnten Lösungen führt Velculescu<sup>8)</sup> durch die sogenannte physikalische Entwicklung. Bekanntlich wird das Bild einer photographischen Platte nach der Belichtung in der Dunkelkammer dadurch hervorgerufen, daß man die Platte mit einem Entwickler behandelt. Die starken Reduktionsmittel des Entwicklers reduzieren das Bromsilber, das der Lichtwirkung unterworfen war, und machen das Silber der Platte frei. Das Bild kann aber auch durch einen physikalischen Entwickler hervorgerufen werden, der Silber enthält und es als metallischen Niederschlag

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 840.

<sup>5)</sup> Ebenda 65, 540.

<sup>6)</sup> Ebenda 65, 545.

<sup>7)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 90, 111.

<sup>8)</sup> Ebenda 65, 541.

auf dem belichteten Bromsilber abscheidet. Der physikalische Entwickler kann beträchtliche Mengen Silber auch selbst auf Spuren von belichtetem Bromsilber niederschlagen; er kann daher zum Nachweis sehr kleiner Silbermengen verwendet werden.

*Velculescu* verfährt dabei folgendermaßen: Er bringt einen Tropfen der zu prüfenden, Silbernitrat enthaltenden Lösung innerhalb eines mit Bleistift gezogenen Kreises auf Filterpapier und wartet, bis der Tropfen vom Papier aufgesaugt ist und nur noch einen feuchten Fleck bildet. Dann bringt er das Papier in eine Glasschale mit 0,02 m-KBr-Lösung, gießt diese nach  $\frac{1}{2}$  min ab und ersetzt sie durch destilliertes Wasser. Das Auswaschen wird alle  $\frac{1}{2}$  min wiederholt, etwa achtmal. Das in den Papierzäpfen zurückgehaltene Silberbromid braucht nicht besonders belichtet zu werden, es wird ohne weiteres von dem Entwickler angegriffen. Nach Zufügen desselben (einer Lösung von 1 g Metol<sup>10</sup>) und 5 g Citronensäure in 50 cm<sup>3</sup> Wasser, zu der man unmittelbar vor dem Gebrauch 2 cm<sup>3</sup> 0,1 m-AgNO<sub>3</sub>-Lösung gibt), entsteht je nach dem Silbergehalt des Tropfens der zu untersuchenden Lösung in wenigen Minuten bis zu  $\frac{1}{2}$  h im Innern des gezeichneten Kreises durch Abscheidung metallischen Silbers ein grauer, immer schwärzender Fleck.

E.: 0,005 γ Ag. G.-K.: 1 : 10 000 000.

Freie Salpetersäure stört, Schwefelsäure dagegen nicht. Blei kann auch in größeren Mengen zugegen sein, Quecksilber dagegen muß vorher durch Glühen entfernt werden.

Die Oxydation von Bleisulfid zu Bleisulfat mittels Wasserstoffperoxyds benutzt *Kempf*<sup>10</sup>) zum mikro-chemischen Nachweis von Wasserstoffperoxyd und anderen Peroxyden. Er stellt sich Bleisulfidpapier her, indem er Gelatinepapier mit 0,05%iger Bleiacetatlösung behandelt, es in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser taucht, es auswässert und trocknet. Tropft man auf die Rückseite des Papiers einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung, so tritt je nach der Menge des vorhandenen Peroxyds mehr oder weniger rasch an der betreffenden Stelle eine deutliche Aufhellung ein. *Kempf* gelang auf diese Weise der sichere Nachweis von 0,5 γ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Feigl* und *Fränkel*<sup>11)</sup> bestätigen die Angaben von *Kempf*. Sie stellen sogar eine Erfassungsgrenze von 0,04 γ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fest bei Verwendung des Tupfpapiers von *Schleicher* und *Schüll*, das sie nach dem Tränken mit Bleiacetatlösung und Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas trocknen.

Sie geben dann gleich 5 weitere Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd an, die z. T. noch empfindlicher sind.

1. Durch Bildung von Berlinerblau bei Einwirkung auf eine saure Ferrichlorid-Kaliumferricyanid-Lösung.

E.: 0,08 γ. G.-K.: 1 : 600 000.

2. Durch katalytische Entfärbung höherer Nickeloxyde.

E.: 0,01 γ. G.-K.: 1 : 5 000 000.

3. Durch die auf der Bildung von Peroxovanadansalzen beruhende Gelbfärbung beim Tüpfeln von angesäuertem Alkalivanadatlösung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enthaltender Lösung.

E.: 3 γ. G.-K.: 1 : 16 600.

Auch die bekannte Titanreaktion läßt sich in derselben Weise ausführen. Die E. ist dieselbe.

4. Durch die bei der Reduktion von neutraler Goldlösung auftretende rötliche oder bläuliche Färbung.

E.: 0,07 γ. G.-K.: 1 : 714 000.

5. Mit Alkalirhodanid, das in schwefelsaurer Lösung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wie mit anderen Oxydationsmitteln unter Bildung eines gelbroten Niederschlags bzw. einer gelbroten Färbung reagiert.

E.: 0,7 γ. G.-K.: 1 : 71 400.

Der von *G.* und *P. Spacu*<sup>12)</sup> aufgefundene spezifische Thiosulfatnachweis beruht auf der Bildung einer Kom-

<sup>10)</sup> Monomethyl-p-amidophenol.

<sup>10)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 89, 88.

<sup>11)</sup> Mikrochemie 12, 303. <sup>12)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 89, 193.

plexverbindung, des Nickeläthylendiamminthiosulfats. Man erhält den kristallinischen violetten Niederschlag durch Versetzen einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung von Natriumthiosulfat mit einem Überschuß einer konzentrierten Lösung von Nickeläthylendiamminnitrat (1 g in 5 cm<sup>3</sup> Wasser). Die Gegenwart von Sulfiden, Sulfaten, Tetraphionaten und Rhodaniden stört nicht, ebenso können Nitrat-, Chlor-, Brom- und Jod-Ion zugegen sein. Die Empfindlichkeit wird auf 1 : 25 000 angegeben.

Man kann so auch Thiosulfatreste in Natriumsulfid nachweisen. Umgekehrt kann die Reaktion auch zum Nachweis von Nickel dienen, und zwar auch bei Gegenwart größerer Mengen von Kobalt, Kupfer, Eisen und Chrom, was bei der Dimethylglyoximreaktion nicht möglich ist.

Eine andere Reaktion, die auf der Bildung einer Komplexverbindung beruht, haben *Spacu* und *Armeanu*<sup>13)</sup> zum Nachweis der Selenocyanate angegeben. Versetzt man eine Selenocyanatlösung mit einem Überschuß von Nickelpyridinnitrat oder -sulfat, die man sich durch Versetzen der Nickelnitrat- oder -sulfatlösung mit Pyridin im Überschuß darstellt, so erhält man den himmelblauen Niederschlag der Komplexverbindung. Da die Reaktion quantitativ verläuft, kann man sie auch dazu benutzen, die Selenat-Ionen abzuscheiden, um das Filtrat auf Chlor-, Brom- und Jod-Ion zu prüfen. In 1 cm<sup>3</sup> der wässrigen Lösung kann man 0,2 mg Selenat-Ion nachweisen. Die Trennung ist analog der von *Spacu* schon früher vorgeschlagenen Trennung von Rhodan-Ion von den Halogen-Ionen.

Die lange bekannte Reaktion auf Pikrinsäure — deren Fällung durch ammoniakalische Kupferlösung — benutzt *Korenman*<sup>14)</sup> schon seit einiger Zeit zum Nachweis von Kupfersalzen. Nunmehr zeigt er, daß sie sich auch zum empfindlichen Nachweis von freiem Ammoniak und zu dessen Nachweis in Pyridin verwenden läßt.

E.: 2 γ NH<sub>3</sub>.

Ohne auf die verschiedenen Vorschläge, den Gang der qualitativen Analyse abzuändern, einzugehen, sei nur an das interessante Verfahren einer qualitativen Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie erinnert, über das *Schleicher*<sup>15)</sup> in der letzten Sitzung unserer Fachgruppe anlässlich der Naturforscherversammlung in Mainz berichtet hat.

Nicht nur zum Nachweis, sondern auch zur gewichtsanalytischen Bestimmung sind Komplexverbindungen erneut herangezogen worden. Der Vorteil derartiger Bestimmungen liegt in dem hohen Molekulargewicht der gefällten Verbindung, an dem das zu bestimmende Element nur zu einem Bruchteil beteiligt ist. Zur Bestimmung des Quecksilbers fällen *G.* und *P. Spacu*<sup>16)</sup> die neutrale oder schwach ammoniakalische Mercurisalzlösung in der Kälte mit Kaliumjodid und Kupferpropylendiamminsulfat und erhalten so den Niederschlag [HgJ<sub>4</sub>] [Cu pn<sub>2</sub>] mit dem Molekulargewicht 920. Nur wenig mehr als ein Fünftel davon (21,80% des Niederschlags) entfällt auf das Quecksilber, der Umrechnungsfaktor (0,2181) ist also sehr günstig. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen, kurze Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Die Gegenwart von Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink stört nicht. Wesentlich ist, daß man eine saure (Königswasser) Lösung nur zu neutralisieren braucht und sie alsdann zur Fällung verwenden kann. Die entsprechende Silber-

<sup>13)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 90, 429.

<sup>14)</sup> Ebenda 90, 115.

<sup>15)</sup> Ztschr. Elektrochem. 39, 2.

<sup>16)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 89, 187.

verbindung<sup>17)</sup>) eignet sich zur Bestimmung des Silbers, namentlich kleiner Mengen.

*Reif*<sup>18)</sup> benutzt das von *Ephraim* empfohlene Salicyaldoxim zur Fällung des Kupfers aus schwach essigsaurer Lösung. Ist Eisen vorhanden, so wird dieses, durch Weinsäure komplex gebunden, in Lösung gehalten. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und eine Stunde im Trockenschrank bei 105° getrocknet, ehe das Salicyaldoximkupfer ( $C_7H_6O_2N$ )<sub>2</sub>Cu zur Wägung gebracht wird ( $f = 0,1895$ ).

Interessant ist, daß *Reif* das Verfahren ursprünglich für mikroanalytische Zwecke ausgearbeitet hat und erst später dazu übergegangen ist, auch Makroanalysen in dieser Weise auszuführen. *Reif* glaubt, daß dem Salicyaldoxim für die Kupferbestimmung eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie dem Dimethylgloxim für Nickel.

Von organischen Verbindungen, die, ohne Komplexsalze zu bilden, in der quantitativen Analyse als Fällungsmittel Eingang finden, ist die Anthranilsäure zu nennen. *Funk* und *Ditt*<sup>19)</sup> bestimmen das Zink durch Wägung als Anthranilat ( $C_7H_6O_2N$ )<sub>2</sub>Zn nach dem Trocknen bei 105—110° ( $f = 0,1937$ ) und trennen es so von den Erdalkalien. Wie das Zink verhält sich auch das Cadmium.

Die gravimetrische Bestimmung des Berylliums nehmen *Jilek* und *Kota*<sup>20)</sup> in der Weise vor, daß sie die Ammontartrat und Formaldehyd enthaltende Berylliumlösung mit Guanidincarbonat fällen. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist je nach den Fällungsbedingungen verschieden. Wahrscheinlich liegt ein basisches Berylliumcarbonat von der Formel  $2BeCO_3 \cdot Be(OH)_2 \cdot xH_2O$  vor. Man wäscht mit einer kalten, Ammontartrat, Formaldehyd und Guanidincarbonat in bestimmten Verhältnissen enthaltenden Flüssigkeit aus, glüht und bringt das Berylliumoxyd zur Wägung. Das Verfahren ermöglicht eine Trennung des Berylliums von Aluminium-, Ferri-, Uranyl-, Thor-, Zirkon-, Thallo-, Chromat-, Molybdat-, Cupri-, Arsenit-, Antimonit-, Vanadat- und Wolframat-Ion.

Zur Abscheidung der Kieselsäure bedienen sich *Willard* und *Cake*<sup>21)</sup> und nach ihnen auch andere Forscher der Perchlorsäure. *Meier* und *Fleischmann*<sup>22)</sup> haben nun die Bedingungen festgelegt, unter denen die Kieselsäure in säurelöslichen Silikaten mittels Perchlorsäure rasch und sicher bestimmt werden kann.

Man schlämmt 1 g der getrockneten, fein gepulverten Substanz in einem Erlenmeyerkolben mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser auf, setzt 15 cm<sup>3</sup> Perchlorsäurerereagens (60%  $HClO_4$  und 7% HCl [D 1,19] enthaltend) hinzu und erhitzt auf dem Sandbad, bis weiße Säuredämpfe entweichen, und darüber hinaus nach Anschließen an einen Rückflußkühler noch 15 min. Dann verdünnt man die heiße Lösung mit 70 cm<sup>3</sup> 10%iger Salzsäure, läßt 5 min bei 95—100° stehen und filtriert heiß. Die Kieselsäure wird mit heißer 10%iger Salzsäure und schließlich kurz mit heißem Wasser ausgewaschen, geglättet und gewogen.

Ein neuartiges anorganisches Fällungsreagens empfiehlt *Hahn*<sup>23)</sup>, um Aluminium-, Ferri- und Chromihydroxyd in reiner, dichter und leicht filtrierbarer Form zu erhalten. Er benutzt eine Lösung, die in 250 cm<sup>3</sup> Wasser 15 g Natriumnitrat und 15 g Natriumazid enthält. Zur Entfernung der stets vorhandenen Kieselsäure versetzt er mit 2 cm<sup>3</sup> einer m-Ferrichloridlösung, erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich das Ferrihydroxyd vollständig abgesetzt hat, filtriert und verdünnt das Filtrat auf 500 cm<sup>3</sup>. 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung reichen zur Fällung von einem Millimol Salz aus. Das Reagens wirkt da-

durch, daß es die durch Hydrolyse der Aluminium-, Eisen- und Chromsalze entstehenden Wasserstoff-Ionen wegängt.  $NO_2^- + N_3^- + 2H^+ = N_2 + N_2O + H_2O$ .

Vor Ausführung der Fällung macht man die zu untersuchende Lösung mit Ammoniak fast neutral und verdünnt je Millimol Metall auf 100 bis 150 cm<sup>3</sup>, gibt je Millimol 2 bis 3 g  $NH_4Cl$  und 10 cm<sup>3</sup> Reagens zu und erwärmt in bedecktem Becherglas auf dem Wasserbad. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, kann man filtrieren.

Von den vielen maßanalytischen Verfahren seien nur einige wenige angeführt. *Funk* und *Ditt* fällen, wie bereits erwähnt, Zink (und Cadmium) mit Anthranilsäure. Statt den Niederschlag zu wägen, kann man ihn auch in 4 n-Salzsäure lösen und mit eingestellter Bromid-Bromatlösung titrieren (Indikator: Indigocarmine + Styphninsäure), bis bei geringem Bromüberschuß die grüne Farbe in Gelb umschlägt. Man gibt dann einige Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  KJ-Lösung zu, verdünnt und titriert das frei gemachte Jod unter Verwendung von Stärke als Indikator mit Thiosulfat zurück ( $1 Zn = 12 Br$ ).

*Lang* und *Messinger*<sup>24)</sup> bestimmten Chlor-Ion neben Brom- und Jod-Ion durch Titration und Silbernitrat bei Gegenwart von Diphenylaminblau, nachdem sie Brom und Jod durch Oxydationsmittel frei gemacht und durch Kochen entfernt bzw. durch Aceton gebunden haben. Das Diphenylaminblau wirkt hier als Adsorptionsindikator. Zu Beginn der Silberchloridfällung wird der Farbstoff quantitativ am Niederschlag adsorbiert, der sich dabei grün färbt. Mit fortschreitender Titration tritt an der Einfallstelle der Titerlösung immer stärker vorübergehende Violettfärbung ein, bis sich im Äquivalenzpunkt die Lösung über dem Niederschlag dauernd violett färbt.

Diphenylaminblau ist in sehr stark schwefelsaurer und in salpetersaurer Lösung (bis normal) anwendbar und versagt auch nicht bei Gegenwart beliebiger Mengen von Flußsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und anderen organischen Säuren. Auch die meisten Schwermetalle stören im Gegensatz zu der beliebten *Volhard'schen* Methode nicht. Wichtig ist aber vor allem, daß Diphenylaminblau seine Indikatoreigenschaft auch in Gegenwart von Jodsäure, Bromsäure und anderen Oxydationsmitteln beibehält. Denn Brom- und Jod-Ion müssen ja durch sie unschädlich gemacht werden. Man braucht also den Überschuß an Oxydationsmitteln nicht zu beseitigen, was bei allen anderen argentometrischen Methoden erforderlich ist. Allerdings darf man nicht in verdünnter Lösung arbeiten. Das Anfangsvolumen soll nicht mehr als 40 cm<sup>3</sup> betragen. Die Diphenylaminblaulösung bereitet man durch Mischen von 3 Tropfen Diphenylamininlösung (1 g in 100 cm<sup>3</sup> sirupöser Phosphorsäure), 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Kaliumdichromatlösung und 10 cm<sup>3</sup> 5 n-Schwefelsäure.

Die Bestimmung von Cer nehmen *Lang* und *Zwerina*<sup>25)</sup> durch die katalytisch beschleunigte Reduktion von Cerisalz mit arseniger Säure vor. Als Katalysatoren werden eine Spur Jodatlösung und Mangansulfatlösung zugegeben. Liegt Cerosalz vor, so muß es vorher mit Persulfat bzw. mit Nickeldioxyd oxydiert werden. Auf Einzelheiten einzugehen, muß ich mir versagen.

Als Urtitorsubstanz empfiehlt *Wesly*<sup>26)</sup> aus Eisen-carbonyl hergestelltes Eisen, das von den sonst im Eisen vorhandenen Verunreinigungen frei ist.

Die von *Blau* entdeckte Reaktion von Ferrosalzen mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl (Bildung intensiv rot gefärbter Kom-

<sup>17)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 90, 182.

<sup>18)</sup> Ebenda 88, 38.

<sup>19)</sup> Ebenda 91, 332.

<sup>20)</sup> Ebenda 87, 422; 89, 345.

<sup>21)</sup> Ebenda 68, 115 [1926].

<sup>22)</sup> Ebenda 88, 84.

<sup>23)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 64.

<sup>24)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 88, 336.

<sup>25)</sup> Ebenda 91, 5.

<sup>26)</sup> Ebenda 91, 341.

plexverbindungen) eignet sich, wie *Feigl, Krumholz und Hamburg*<sup>27)</sup> zeigen, zur colorimetrischen Bestimmung geringer Eisenmengen (14—112 γ).

2 cm<sup>3</sup> der höchstens 0,5 n-salzsauren Probelösung werden mit 1 cm<sup>3</sup> einer 1%igen Lösung von α,α'-Dipyridyl in  $\eta_{10}$  Salzsäure versetzt und mit einer 10%igen Lösung von Natriumsulfit auf 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wird im *Autenrieth-Colorimeter* mit einer Standardlösung verglichen (10 cm<sup>3</sup>  $m_{1000}$  FeCl<sub>3</sub>-Lösung, 5 cm<sup>3</sup> Reagenslösung, 10 cm<sup>3</sup> Sulfatlösung). Genauigkeit etwa 3%.

Natürlich kann man auch in Reagensgläsern arbeiten. Man kann so Eisen neben Aluminium, Mangan, Zink und Quecksilber in größeren Mengen bestimmen. Zur Bestimmung von Ferro- neben Ferrisalzen ist die Maskierung der Eigenfarbe der Ferrisalze durch Zugabe von Kaliumfluorid zu der sauren Lösung erforderlich. In diesem Falle wird man mit Reagensgläsern arbeiten müssen, um das Colorimeter zu schonen.

Ferrisalz bestimmt *Yoe*<sup>28)</sup> colorimetrisch mit 7-Jod-8-Oxychinolinsulfonsäure.

Das lichtelektrische Colorimeter, das *Lange*<sup>29)</sup> uns im vorigen Jahr in unserer Fachgruppe erklärt hat, setzt an die Stelle des Auges Selenhalbleiterphotozellen, die von sich aus einen genügend intensiven Strom liefern, um ein normales Zeigergalvanometer zu betätigen, dessen Ausschlag man abliest. Aus einer Eichkurve oder Eichtabelle entnimmt man dann die Konzentration der untersuchten Lösung. *Bendig und Hirschmüller*<sup>30)</sup> berichten über die praktische Verwendung des *Langeschen Colorimeters* bei der Bestimmung von Eisen, Mangan und Titan. Durch Einsetzen geeigneter Farbfilter kann man die Empfindlichkeit des Colorimeters beeinflussen.

Daß die Methoden der quantitativen Mikroanalyse für die Mineralanalyse neuerdings in Aufnahme kommen, zeigen die Arbeiten von *Thurnwald* und *Benedetti*<sup>31)</sup>

<sup>27)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 90, 199.

<sup>28)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4139.

<sup>29)</sup> Chem. Fabrik 5, 457. <sup>30)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 92, 1 [1933].

*Pichler*<sup>31)</sup>, von *Hecht und Reich-Rohrwig*<sup>32)</sup> sowie von *Nießner*<sup>33)</sup>.

Bei der Mineralwasseranalyse, wo es sich um Verarbeitung verhältnismäßig großer Wassermengen handelt, wurden im Chemischen Laboratorium Freiesnius zu Wiesbaden spektralanalytische Methoden dadurch mit Erfolg verwendet, daß zunächst chemische Gruppentrennungen vorgenommen, dabei die Hauptmengen der gelösten Salze abgeschieden und dann die einzelnen Gruppen spektralanalytisch untersucht wurden. Auf diese Weise ließen sich z. B. in einem Wasser, das in 100 Litern nur Bruchteile eines Milligramms an Schwermetallen enthielt — es floß durch alte Erzgänge —, so ziemlich alle Schwermetalle, z. B. Kupfer, Silber, Wolfram, Molybdän, Zinn, Zink usw. mit mehreren charakteristischen Linien einwandfrei nachweisen. In ähnlicher Weise ist die Spektralanalyse neuerdings auch von *Goldschmidt* zum Nachweise der nur in Spuren vorhandenen Stoffe in Mineralien verwendet worden.

Der Altmeister der Mikroanalyse, *Emich*<sup>34)</sup>, hat eine kleine Arbeit über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen veröffentlicht, in der er neue Anregungen gibt. Leider findet sich diese Arbeit an einer nicht allgemein zugänglichen Stelle, in einer indischen Zeitschrift.

Überblickt man die Fortschritte der analytischen Chemie im vergangenen Jahr, so ergibt sich, daß, abgesehen von der Auffindung neuer spezifischer und empfindlicher Reaktionen, die rein chemischen Arbeiten sich in den gewohnten Bahnen bewegen. Die Ausgestaltung, Verbesserung und Verfeinerung bekannter Verfahren ist ihr Ziel. Neue Anregungen und Fortschritte verdankt die analytische Chemie, wie so oft in den letzten Jahren, außer den rein chemischen Arbeiten namentlich den Arbeiten auf physikalisch-chemischem und physiologischem Gebiet.

[A. 71.]

<sup>31)</sup> Mikrochemie 11, 200. <sup>32)</sup> Ebenda 12, 281. <sup>33)</sup> Ebenda 12, 1.

<sup>34)</sup> Sir Prafulla Chandra Ray 70. Birth Day Commemoration Volume of the Journal of the Indian Chemical Society 189.

## Kolloidchemische Vorgänge beim Färben von Baumwolle.

Von Dr.-Ing. ALBERT SCHAEFFER.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Betrachtet man die Vorgänge beim Färben der Ge-spinstfasern vom kolloidchemischen Standpunkt, dann ist die erste Frage: In welchem Verteilungszustande befinden sich die Farbstoffe im Färbebad und welchen Einfluß auf die Dispersität dieser Farbstoffe haben die dem Färbebad noch zugesetzten Substanzen, wie Salze, Säuren usw.

Zur Bestimmung der Größe der einzelnen Farbstoffteilchen in wäßriger Lösung sind nahezu alle Methoden der Dispersitätsanalyse angewendet worden. Leider aber zeigte es sich bald, daß die meisten Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße bei Farbstofflösungen vollkommen ungeeignet sind, da in fast allen Fällen die Farbstoffe nicht als reine chemische Individuen betrachtet werden können, sondern meist durch Elektrolyte, durch Stärke, Dextrin oder sonstige Schutzkolloide mehr oder minder stark verunreinigt sind. Da aber eine Reinigung der Farbstoffe (in kolloidchemischer Hinsicht) oft nicht oder nur unvollkommen möglich ist, so können gerade die wichtigsten der Dispersitätsbestimmungen, wie Ultramikroskopie, Messung der Leitfähigkeit und des osmotischen Drucks u. a., für Untersuchungen von Farbstoffen nicht verwendet werden, da sie leicht ein positives Resultat vortäuschen. Als die geeigneten

Methoden zur Dispersitätsbestimmung von Farbstofflösungen haben sich Dialyse, Diffusionsmessung und Ultrafiltration erwiesen.

In Anlehnung an die älteren und recht ausführlichen Diffusionsuntersuchungen von *R. O. Herzog* und *Polotzky*<sup>1)</sup> hat *Auerbach*<sup>2)</sup> eine größere Anzahl von Diffusionsmessungen angestellt. *Auerbach* läßt bei seinen Untersuchungen den Farbstoff aus wäßriger Lösung in eine 4%ige Gelatine-Gallerte eindiffundieren und mißt dann nach gewissen Zeitabständen nicht den gesamten Diffusionsweg, sondern er bestimmt den Punkt in der Gelatine, in dem die Konzentration des eindiffundierten Farbstoffs ein Zehntel ist von der in der wäßrigen Lösung über der Gelatine. Den Abstand dieses Punktes vom Gelatinemeniskus bezeichnet *Auerbach* als Diffusionsweg L  $\frac{1}{10}$ . Durch diese Messungen werden eine Anzahl Fehler ausgeschaltet, und die Messung wird unabhängig von der Anfangskonzentration. Da *Herzog* und *Polotzky* bei ihren Messungen einen Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe in Wasser experimentell bestimmten und es *Auerbach* gelang, eine Beziehung zwischen

<sup>1)</sup> R. O. Herzog u. Polotzky, Ztschr. physikal. Chem. 87, 449 [1914]. <sup>2)</sup> Auerbach, Kolloid-Ztschr. 35, 202 [1924].