

In den vorstehenden Zeilen konnte bei weitem nicht alles Erwähnung finden, was wir *Linde* selbst und darüber hinaus der durch sein Schaffen angeregten Entwicklung verdanken. Im Deutschen Museum in München und im Technischen Museum in Wien sind *Carl von Linde*, als

einem Pionier des technischen Fortschrittes, durch Aufstellung seiner Maschinen bleibende Denkmäler gesetzt. In der chemischen Technik wird das Andenken des großen Meisters aber dadurch gewahrt, daß sein Name schon längst zu einem Begriff geworden ist. *Peters*. [A. 36.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXIII.¹⁾

Grundlagen und Nutzenanwendung physikalischer Analysemethoden in der Chemie*).

Von Dr. P. WULFF, Dozent an der Universität München.

(Eingeg. 28. Februar 1935.)

1. Grundsätzliches.

Physikalische Analysemethoden in der Chemie sind nicht neu. Indessen hat man erst im letzten Jahrzehnt in mehr systematischer Weise die Möglichkeiten erforscht, wo chemische quantitative Analysemethoden, die meist eine Abscheidung und Trennung des zu analysierenden Stoffes aus dem zusammengesetzten System zur Voraussetzung haben, durch physikalische Methoden, bei denen ein solcher Trennungsgang weggelassen kann, vorteilhaft zu ersetzen sind.

Chemische Analyse ist Stoffmengenbestimmung. Man hat der Mengemessung die Wägung und in zweiter Linie auch die Volummessung zugrunde gelegt, da man die Atome und Moleküle nicht einzeln abzählen kann. In diesen beiden wichtigsten Fällen wird daher eine physikalische Methodik benutzt, die als Meßgröße allein eine solche Eigenschaft benutzt, welche sich mit der zu bestimmenden Menge vergrößert. Hierbei müssen natürlich Zustandsgrößen, deren Änderung die Mengenmeßgröße auch beeinflussen kann, wie in der Gasvolumetrie z. B. der Druck, möglichst konstant gehalten werden. Zeitliche Änderungen etwa im Laufe der Messung erfordern Korrekturen. Wir bezeichnen im folgenden als erste allgemeine Verfahrensweise die Messung der Mengengröße selbst unter weitgehender Konstanthaltung aller äußeren Zustandsbedingungen.

Als zweite allgemeine Verfahrensweise wäre dann die zu nennen, bei der man zur physikalischen Mengenbestimmung nicht physikalische Mengengrößen, wie etwa die Einheiten des Gewichtssatzes, abzählt, sondern die Ermittlung derjenigen Meßgröße anstrebt, die für die Stärke der physikalischen Wirkung verantwortlich ist, also, um beim Beispiel der Wägung zu bleiben, den Ausschlag einer Feder in der Federwaage verwendet. Ein anderes Beispiel wäre der Ersatz der rotierenden, Volumina abmessenden und daher druckabhängigen Anzeige der Gasuhr durch die Messung eines Druckes und Druckunterschiedes im Venturirohr. Also Größen, die im ersten Fall nur als Faktoren und Korrekturen berücksichtigt werden müßten, würden im zweiten Fall zu Meßgrößen.

*) Die Leser seien besonders darauf hingewiesen, daß seit längerem Beiträge, welche Apparaturen behandeln, also auch Meß-, Regel- und Kontrollinstrumente, in der „Chemischen Fabrik“ erscheinen. — Im Anzeigenteil der „Angew. Chem.“ ist unter dem Inhaltsverzeichnis auch jeweils das der „Chemischen Fabrik“ abgedruckt.

¹⁾ In dieser Reihe sind bisher u. a. erschienen:

- XVII. *Scheibe-Linström-Schnettler*, Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quantitativen Emissionsspektalanalyse und seine Prüfung 44, 145 [1931].
- XVIII. *Klemm*, Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen 44, 250 [1931].
- XIX. *Lieneweg*, Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung 45, 531 [1932].
- XX. *Wirth-Goldstein*, Die Anwendung der Spektrographie bei der spezifischen Analyse und dem Nachweis von Dämpfen und Schwebstoffen 45, 641 [1932].
- XXI. *Ebert*, Neue Anwendungen dielektrischer Untersuchungen für technische und analytische Messungen 47, 305 [1934].
- XXII. *Smakula*, Lichtabsorption und chemische Konstitution 47, 657 [1934].

Die erste Verfahrensweise erfordert meist einen gewissen Zeitverlauf²⁾, innerhalb dessen die Mengengröße ermittelt wird, ist somit eine integrale Methode und legt der Messung in der Ausdrucksweise der Amerikaner eine extensive³⁾ Eigenschaft zugrunde. Die zweite Verfahrensweise gibt Auskünfte über den momentanen Zustand durch die Werte einer bestimmten Zustands- oder Intensitätsgröße, welche häufig unmittelbar zu unbekannten Konzentrationen in Beziehung gesetzt werden kann (z. B. Extinktion und Konzentration), oder sie liefert zeitlich betrachtet als differentielle Methode Mengenangaben erst nach Integration über die Zeit. Es liegt ihr stets die Messung einer intensiven Eigenschaft zugrunde. Auf anzeigenden Meßinstrumenten läßt sich eine Intensitätsgröße häufig durch einen Anschlag darstellen. Praktisch kann man die Mengenangabe durch Planimetrieren des Zeitdiagramms der Intensitätsgröße erhalten, in dem die differentiellen Werte eingezeichnet sind.

2. Auswahl der Verfahrensweise als Meßgrundlage.

Welches der beiden Verfahren man nun wählt, richtet sich nach den Bedürfnissen. Für die laboratoriums-mäßige Analyse interessiert im allgemeinen der Gehalt an einem Stoff in absolut kleiner Menge. Daher hat das Verfahren der Mengemessung vor allem wegen der oft höheren Genauigkeit meist den Vorrang, insbesondere wenn es auf Wägung oder Volummessung zurückzuführen ist. Man wird es daher nur dann verlassen, wenn besondere Umstände für die Heranziehung von Intensitätsgrößen sprechen. Und solche Umstände treten ein, wenn diese bei gleicher oder ausreichender Genauigkeit sehr viel schneller zum Ziele führen, wie das etwa für die colorimetrischen Verfahren gilt, oder wenn allein Intensitätswerte den gewünschten Aufschluß liefern können, wie das bei der elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Fall ist.

Meist grundsätzlich anders ist die Fragestellung im chemischen Betrieb. Eine Mengemessung scheidet oft schon wegen der Größe der Chargen aus, sodann interessiert auch meist eine Aussage gerade über den augenblicklichen Zustand, Umsatz oder Verbrauch des Betriebsvorganges, so daß eine Probenahme und anschließende, länger dauernde Analyse wegen der inzwischen eingetretenen Änderungen im Betriebsvorgang ohne Wert ist. Hier sind also vorzugsweise „Sofort“-Angaben auf Grund der Messungen intensiver Größen von Vorteil, und zwar gerade auch für den Fall, daß das Analyseergebnis selbsttätig aufgezeichnet wird, weil dann noch nachträglich der Stand der Anzeige für jeden Zeitpunkt des Meßzeitraumes ermittelt werden kann. Daß man sehr viele analytische Aufgaben mit Hilfe von Intensitätsmeßwerten lösen kann, mögen die folgenden Beispiele zeigen.

²⁾ Hierzu gehört auch z. B. die Füllung eines Maßgefäßes oder das Ablaufen einer Bürette.

³⁾ Vgl. *Lewis-Randall*, Thermodynamik, übersetzt von O. Redlich, J. Springer, Wien 1927. W. Ostwald benutzt in seinem Grundriß der allgemeinen Chemie im Gegensatz zur Intensitätsgröße den Begriff der Kapazitätsgröße, der sich im Hinblick auf analytische Fragestellungen wohl für die physikalischen Maßgrößen eignet, weniger aber auf stoffliche Eigenschaften zu übertragen ist, die mit Ausnahme der Masse einem strengen Additivitätsgesetz nicht gehorchen.

Eine durch eine Rohrleitung fließende Gas- oder Flüssigkeitsmenge von konstanter Zusammensetzung kann, wie schon erwähnt, durch Druckdifferenzbestimmung vor und hinter einem Stauorgan gemessen werden; eine andere

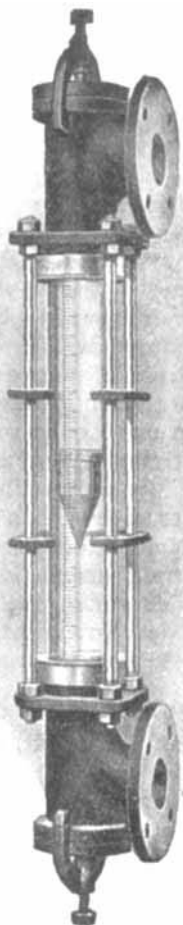


Abb. 1. Rotamesser der Deutschen Rotawerke, Aachen.

Lösung, bei der die Druckdifferenz stets konstant bleibt, zeigt das Prinzip des Rotamessers in Abb. 1, in dem sich ein rotierender Schwimmer je nach der Geschwindigkeit in verschiedener Höhe eines konischen Glasrohres einstellt⁴⁾. Wie man Gasmischungen auf dem Umwege der Verwandlung in eine Druckmessung durch eine, Intensitätsgrößen anzeigende Vorrichtung analysieren kann, zeigt der I.G.-Drosselscheibenapparat in Abb. 2⁵⁾, bei welchem in dem einen Zweig des Rohrsystems zwischen Drosselscheiben ein absorbierbares Gas entfernt und damit der Druck erniedrigt wird. Eine solche Einrichtung in Verbindung mit einer schreibenden Druckwaage vermag z. B. bei entsprechender Eichung den Ammoniakgehalt einer Gasmischung laufend zu registrieren.

Es gibt aber noch einen anderen Weg, die Volumetrie unmittelbar zur Anzeige und Registrierung zu benutzen, wenn man sie nämlich intermittierend anwendet, wie das in Gasabsorptionsapparaturen durch alternierende Füllung

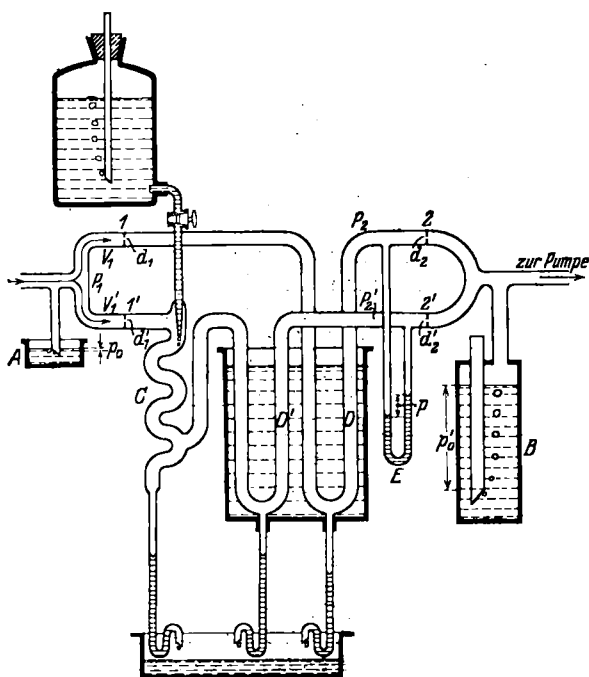


Abb. 2. I.G.-Drosselscheibenapparat zur kontinuierlichen Gasanalyse durch Druckdifferenzmessung.

nach einem derartigen Prinzip arbeiten, haben das charakteristische Aussehen der Abb. 3; jeder intermittierende physikalische Vorgang zeichnet sich durch einen Strich bestimmter Länge auf. Diese, alle parallel nebeneinandergereiht, ergeben ein Gesamtbild der zeitlichen Änderung z. B. der Gaszusammensetzung. Bei registrierenden Apparaturen kehren die beiden Arten von Registrierstreifentypen, die sich durch die intermittierende Aufzeichnung von Mengengrößen oder den

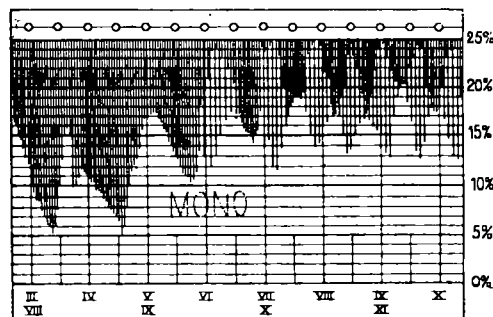


Abb. 3. Diagramm intermittierender gasvolumetrischer Analyse eines Schreibers der Mono-G.m.b.H., Hamburg.

kontinuierlichen Verlauf einer Intensitätsgröße kennzeichnen, stets wieder.

3. Ausschaltung des Einflusses von Zustandsbedingungen auf die Meßwerte.

Bei der Messung von Intensitätsgrößen ist zunächst zu beachten, daß sie vielfach Funktionen anderer Zustandsvariablen sind. Man muß diese Zustandsvariablen also konstant halten oder den Einfluß ihrer Änderungen berücksichtigen. Der rechnerische oder graphische Weg ist natürlich der umständlichere. Für Schnellbestimmungen sucht man durch die Konstruktion des Meßgerätes selbst Änderungen der Zustandsvariablen automatisch auszuschalten. Als Beispiel sei die Dichtemessung von Gasen in der auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren beruhenden Gaswaage angeführt. Die Ausschläge der Gaswaage hängen vom Druck und von der Temperatur ab. Durch eine entsprechende Kompensations-einrichtung, welche den Ausgleichswaagebalken bei Temperatur- und Druckänderung entsprechend belastet, kann man diesen Einfluß beseitigen (vgl. Abb. 4).

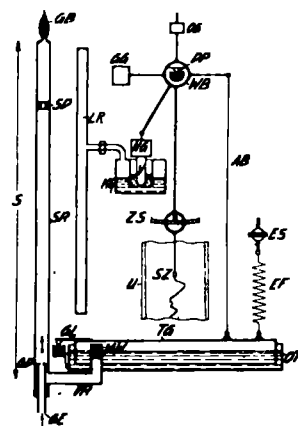


Abb. 4. Wirkungsweise der kompensierten Gaswaage d. Hydro-Apparate-Baugesellschaft, Düsseldorf. KG-Kompensator, der bei Ausdehnung der Luft in LR den Schwimmer V hebt und damit die Belastung des Ausgleichswaagebalkens mit dem Gewicht GG ändert.

Andererseits kann man in dem erwähnten Beispiel bei Vergleich der Dichten zweier Gase nicht durch Druck-Differenz-Messung, sondern durch Druck-Verhältnis-Messung den Einfluß der die Dichtewerte ändernden Zustandsvariablen Druck und Temperatur von vornherein ausschließen. Ein weiteres Beispiel für die Ausschaltung eines Temperatureinflusses bieten die Geräte zur Messung

⁴⁾ Vgl. aber auch das Verfahren, bei dem der Schwimmer stets auf die gleiche Höhe eintreguliert wird und somit als Indicator dient, z. B. R. Heiss, Z. ges. Kälte-Ind. 41, Heft 3, S. 1 [1934].

⁵⁾ Vgl. P. Gmelin u. H. Größ in Eucken-Jakob, II, 4, S. 67. Das hier verwendete Prinzip der Kombination von einer chemischen Reaktion mit einer physikalischen Messung vgl. in Abschnitt 6.

der elektrolytischen Leitfähigkeit. Sofern man nicht auf der Skala gleich ein Meßdiagramm für verschiedene Temperaturen angibt, muß man den positiven Leitfähigkeits-temperaturkoeffizienten in der Meßzelle entweder durch Kunstschaltungen in Kombination mit Stoffen von negativem Leitfähigkeitstemperaturkoeffizienten beseitigen, oder aber man wählt als Bezugswert für die Anzeigen des Meßinstrumentes die Leitfähigkeit einer mit einer Vergleichslösung gefüllten Vergleichszelle, die in dasselbe Temperaturbad eintaucht und infolgedessen denselben Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit wie die in der Meßzelle befindliche Lösung bewirkt.

4. Eindeutigkeit, Spezifität und Unspezifität der physikalischen Meßwerte.

Nächst den äußeren Einflüssen, denen die Intensitätsgrößen unterliegen, wie Druck und Temperatur, ist zu untersuchen, ob ihre Aussagen immer eindeutig sind. Das ist nun keineswegs immer der Fall, weil eine Meßgröße in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis zweier Stoffe ein Maximum oder Minimum durchlaufen kann und es demnach möglich ist, einem Meßwert zwei verschiedene Konzentrationsangaben zuzuordnen. So ist z. B. der Siedepunkt eines Chloroform-Aceton-Gemisches über 61° kein eindeutiges Charakteristikum der Zusammensetzung. Darum ist zu prüfen, in welchen Konzentrationsbereichen des zu analysierenden Systems die physikalische Meßgröße eindeutige Aussagen liefert.

Ein physikalischer Meßwert kann auch durch einen Begleitstoff vorgetäuscht sein; so läßt sich z. B. bei einer colorimetrischen Analyse, in der sich der Extinktion eines Stoffes die einer Verunreinigung überlagert, aus der Bestimmung des Extinktionswertes in einem einzigen Wellenlängenbereich sicherlich kein eindeutiges Analysenresultat erhalten.

Das führt zu der wichtigen Frage, ob die physikalische Meßmethode eine für den betreffenden Stoff spezifische oder unspezifische ist. Im Falle der Anwendung einer streng spezifischen physikalischen Meßmethode kann man in einem Gemisch beliebig vieler Stoffe ohne chemische Abtrennung denjenigen, für den die physikalische Eigenschaft spezifisch ist, eindeutig analysieren. Beispiele für ausgesprochen spezifische Methoden sind vor allem die emissionsspektralanalytischen Verfahren, in denen aus der Wellenlänge ganz bestimmter Linien auf die Anwesenheit der betreffenden Elemente, die gesucht werden, geschlossen werden und auch die Quantität aus der Stärke der Linien ermittelt werden kann; weiterhin die Methoden zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Platinwasserstoff- oder Chinchidronelektrode oder die später zu besprechende polarographische Methode, die auf der Messung der Zersetzungsspannung beruht. Auch die Messung der Lichtabsorption kann mit gewissen Einschränkungen als spezifische Methode angesehen werden. Im übrigen gibt Tabelle 1 Auskunft über Spezifität und Anwendungsmöglichkeit der verschiedenen physikalischen Analysemethoden.

Während die Auswertung der physikalischen Meßwerte bei der spezifischen Methode mit der Anwendung fundierter Gesetze, wie bei der p_H -Bestimmung, oder empirischer Eichungen erledigt ist, liegen die Verhältnisse bei Meßwerten unspezifischer Methoden ganz anders.

In einem Zweistoffsystem, z. B. Alkohol + Wasser, sind die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie etwa die Dichte, der Brechungsindex, der Siedepunkt, durch das Verhältnis der Konzentrationen Alkohol:Wasser gegeben. Es genügt also ein einziger physikalischer Meßwert zur Analyse. Infolgedessen kann man solche reinen Zweistoffsysteme auch mit unspezifischen Methoden leicht analysieren. Über die althergebrachte Verwendung des Aräo-

Tabelle 1.
Übersicht der physikalischen Analysemethoden.

Physikalische Methode	Charakter	Unmittelbare Anwendung auf die Analyse von
Flächenmessung	spezifisch	Legierungen, festen Stoffen
Volummessung	unspezifisch	Gasen
Druckmessung	unspezifisch	Gasen
Dichtemessung	unspezifisch	Gasen
Schallgeschwindigkeit	unspezifisch	Gasen
Zähigkeitsmessung	unspezifisch	Gasen, Lösungen, Kolloidsystemen
Temperaturmessung (Umwandlungspunkte)	unspezifisch	festen Stoffen, insbesondere Legierungen
Wärmetönung	unspezifisch	Gasen
Wärmeleitfähigkeit	unspezifisch	Gasen
Lichtbrechung	unspezifisch	Gasen, Lösungen, Kolloidsystemen
Absorption von Strahlung	spezifisch	Gasen, Lösungen, Kolloidsystemen
Emission von Strahlung	spezifisch	all. Aggregatzuständen
Fluoreszenzemission	spezifisch	Lösungen, Adsorbaten
Drehung des polarisierten Lichtes	bedingt spezifisch	Lösungen
Depolarisation des polarisierten Lichtes	bedingt spezifisch	Kolloidsystemen
Röntgenographische Methode	spezifisch	all. Aggregatzuständen
Radioaktive Strahlung	spezifisch	all. Aggregatzuständen
Elektrische Leitfähigkeit	unspezifisch	Lösungen, Kolloidsystemen
Elektrische Potentialmessung	spezifisch	Lösungen, Kolloidsystemen
Bestimmung der Zersetzungsspannung und Stromstärke	spezifisch	Lösungen, Kolloidsystemen
Dielektrisches Verhalten	unspezifisch	Lösungen, insbesondere organischer Stoffe
Diamagnetisch-paramagnetisches Verhalten	bedingt spezifisch	festen Stoffen, Lösungen

meters zur Analyse des wäßrigen Alkohols oder reiner Salz-, Säure- und Laugen-Lösungen braucht nichts gesagt zu werden. Anders liegt der Fall, wenn merkliche Mengen einer Verunreinigung dabei sind oder es sich um ein regelrechtes ternäres System handelt. Dann ist mit einer einzigen unspezifischen Eigenschaft eine Analyse nicht durchführbar. Man muß noch eine zweite Eigenschaft hinzunehmen. Diese kann spezifisch und unspezifisch sein.

Eine Kombination mehrerer unspezifischer physikalischer Meßwerte ist insbesondere bei der Analyse von Dreistoffsystemen unter Zugrundelegung der Bestimmung des Brechungsindex als des einen der Meßwerte vielfach erprobt worden. Der Brechungsindex hat den Vorteil, sich sehr schnell und genau ermitteln zu lassen. So kann das chemisch sehr mühsam zu analysierende System Äthanol-Methanol-Wasser durch je eine Refraktions- und Dichtebestimmung untersucht werden⁶⁾. Bei sehr vielen Fett-, Öl- und Erdöluntersuchungen hat sich die physikalische Analysemethodik unter Benutzung der Refraktometrie bestens bewährt.

Prinzipiell kann man mit ($n-1$) unspezifischen physikalischen Daten ein n -Stoffsystem analysieren. Doch dürfte schon allein wegen der Mühe, Tabellen für diese Analysen herzustellen, und wegen der Schwierigkeit der graphischen Darstellung bei mehr als drei Komponenten zum mindesten eine spezifische Methode mit heranzuziehen sein; oder man kombiniert mit chemischen Reaktionen.

5. Die Genauigkeit der physikalischen Analysemethoden.

Ein rein qualitativer Nachweis wird nur in den seltensten Fällen von Wert sein; man wird zum mindesten über die Größenordnung Aufschluß erhalten wollen. In den

⁶⁾ E. Berl und L. Ranie, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2225 [1927]

Kreis dieser Mindestforderung, die sehr oft für technische Zwecke völlig ausreicht, fällt die Spurensuche. Ihr dienen sowohl spezifische wie unspezifische Methoden.

Als Beispiel der spezifischen sei die Emissionsspektralanalyse angeführt, die wegen ihrer Unabhängigkeit vom Aggregatzustand des zu untersuchenden Materials für den Nachweis von Elementen, insbesondere Metallen, und wegen ihrer Empfindlichkeit für den Nachweis der kleinsten Stoffmengen geeignet ist und daher auch für forensische Zwecke⁷⁾ schon mit Erfolg verwendet wurde. Ihre Domäne ist vor allem die Reinheitsprüfung von Materialien.

Auch die Polarographie, die automatische Aufnahme von Spannungskurven, gehört zu den spezifischen Methoden, die noch größenordnungsmäßige Konzentrationsangaben in äußerster Verdünnung liefern, und zwar nicht nur für Elemente, sondern für alle reduzierbaren organischen und anorganischen Verbindungen.

Ein höherer Grad von Genauigkeit wird für die halbquantitative Analyse verlangt.

In den meisten Fällen stellt auch bei höheren Konzentrationen die Emissionsspektralanalyse eine halbquantitative bzw. quantitative Methode⁸⁾ dar. Ebenso liefert eine an sich unspezifische Methode, wie etwa die Dichtemessung eines aus mehreren Komponenten zusammengesetzten Gases, dann eine halbquantitative Analyse, wenn durch einen der Bestandteile die Änderung der physikalischen Meßgröße sehr stark beeinflußt wird. Die Dichte des Rauchgases wird durch CO₂ nach der einen Seite, die des Kokereigases durch H₂ nach der anderen Seite so stark verschoben, während Änderungen im Verhältnis der anderen Komponenten viel weniger ausmachen, daß die Dichtemessung allein häufig schon eine wertvolle und ausreichende Analyse dieser Gase ergibt.

Andere Methoden wiederum liefern eine sehr hohe Genauigkeit schon als Absolutbestimmung, wie die Leitfähigkeitsmessung und die Bestimmung des Brechungsindex mit dem Refraktometer, wenn man eine gute Temperaturkonstanz erzielt. Mit Differentialmeßinstrumenten, wie dem Interferometer, kann man die Genauigkeit, allerdings auf Kosten des Meßbereiches, ganz außerordentlich steigern. Hier zeigt sich die physikalische Differentialmeßmethodik insbesondere für die Prüfung auf Konzentrationsgleichheit und kleine Abweichungen davon in Lösungen und Gasen den chemischen Verfahren der Trennung und Isolierung weit überlegen.

Von ganz besonderem Wert sind nun die Verfahren, die eine hohe Genauigkeit mit weitem Meßbereich vereinigen. Dazu zählt insbesondere unter den Methoden, die erst im Begriff sind, sich ihren Platz zu erobern, die Messung der Dielektrizitätskonstante. Hier findet das Schwebungsprinzip Anwendung, das die hohe Genauigkeit der Differentialmethodik liefert; andererseits ermöglichen Meßgefäße verschiedener Kapazität in Verbindung mit Eichflüssigkeiten verschiedener Dielektrizitätskonstante, die hohe Genauigkeit bei beliebigen Absolutwerten der Dielektrizitätskonstante zu verwerten⁹⁾. Auch andere physikalische Prinzipien als Schwingungsvorgänge (sei es elektrischer oder akustischer Art) können in Differentialanordnungen sehr kleine Konzentrationsunterschiede nachweisen. So gestattet der thermische Verbrennungseffekt den Nachweis von 1/100 %

Kohlenoxyd in Luft, z. B. in Automobilgaragen. Allerdings ist das keine rein physikalische Methode. Es ist dieser Fall vielmehr ein Beispiel dafür, daß man als an sich unspezifischen physikalischen Vorgang ein Wärmegefälle erzeugt durch Zumischen eines Reagens und Herbeiführen eines ganz bestimmten Umsatzes, der somit für einen Stoff des Gemisches, hier CO, die spezifische Wärmetönung liefert.

6. Spezifizierung der physikalischen Meßmethodik durch chemische Reaktionen.

Mit dem letzterwähnten Beispiel kommen wir zu einem sehr viel angewandten Prinzip, nämlich dem der Spezifizierung der unspezifischen Methode durch chemische Reaktionen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über Anwendungen dieser Art, die bereits mit Erfolg erprobt wurden. Die Möglichkeiten, hier neue wichtige Anwendungen durch systematische Forschungsarbeit zu finden, erscheinen groß, und es wird wohl noch eine geraume Zeit vergehen, bis man dieses Gebiet kritisch überblicken kann.

Als besonders instruktives Beispiel wäre z. B. der Rauchgasanalysator von Siemens, der auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit nach Zumischung von H₂ und dessen Verbrennung durch den verbliebenen Sauerstoff¹⁰⁾ zu nennen. Bei ihm erlaubt eine besondere physikalische Eigenschaft der reagierenden Stoffe (die hohe Wärmeleitfähigkeit von H₂) die weitgehende Steigerung der Genauigkeit. Ferner sei die Bestimmung der Kohlensäure in Stoffwechselgasen durch Änderung der Leitfähigkeit von Barytlauge erwähnt¹¹⁾.

Tabelle 2.

Unspezifische physikalische Eigenschaften, die durch eine chemische Reaktion für einen Bestandteil spezifisch werden.

Physikalische Methode in Kombination mit chemischem Vorgang	Praktisch angewendet auf die Analyse von
Volummessung nach Absorption oder chem. Bindung eines Bestandteils	O ₂ , NH ₃ , CO ₂ , SO ₂ , H ₂ , HCl
Druckdifferenzmessung nach Absorption eines Bestandteils zwischen Stauscheiben	HCl, NH ₃ , CO ₂ , SO ₂ u. a. Gase
Wärmetönungsmessung durch Zumischen eines reagierenden Stoffes und katalytisch beschleunigten Umsatz	H ₂ , CO, CH ₄ , O ₂ , NH ₃ , H ₂ S organische Dämpfe
Wärmeleitfähigkeitsmessung nach Entfernung eines evtl. zugegebenen besonders gut leitenden Bestandteils durch eine chemische Reaktion	O ₂ im Rauchgas
Trübungsmessung nach Zusatz eines Reagens	SO ₄ ²⁻ im Kesselspeisewasser u. a. Stoffe
Lichtabsorptionsmessung, Colorimetrie (dazu auch Titration mit Indikatoren)	H ⁺ , NH ₃ , N ₂ O ₃ ⁻ , P ₂ O ₅ u. zahllose andere Stoffe
Elektrische Leitfähigkeitsmessung nach Absorption eines den Ionengehalt der Absorptionslösung ändernden Gases, evtl. nach weiterer Reaktion	NH ₃ , SO ₂ , CO ₂ , CO
Dielektrizitätskonstantenmessung zur Wassergehaltsbestimmung nach Extraktion mit Dioxan	H ₂ O (Exluanverfahren)

Der Vorzug dieser kombinierten Methoden ist vor allem der, daß man ihre Genauigkeit in sehr weiten Grenzen variieren kann. Aber auch rein qualitativ leisten sie zur Identifizierung oft sehr wertvolle Dienste, wie z. B. die Fluoreszenzanalyse¹²⁾ eines Gemisches ähnlicher organischer

⁷⁾ Wa. Gerlach u. We. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse II, Leipzig 1932.

⁸⁾ Vgl. G. Scheibe, C. F. Linström u. O. Schnettler, Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quantitativen Emissionsspektralanalyse und seine Prüfung, diese Ztschr. 44, 145 [1931].

⁹⁾ Einzelheiten vgl. L. Ebert, Neue Anwendungen dielektrischer Untersuchungen für technische und analytische Messungen, diese Ztschr. 47, 305 [1934]; L. Ebert u. E. Waldschmidt, Chem. Fabrik 7, 180 [1934].

¹⁰⁾ Vgl. Arch. techn. Mess. V, 723—29 sowie Chem. Fabrik 8, 73 [1935].

¹¹⁾ Vgl. auch den I. G.-Drosselscheibenapparat S. 234 Abb. 2.

¹²⁾ Vgl. A. Winterstein u. K. Schön, Naturwiss. 22, 237 [1934].

Verbindungen, das durch vorhergehende auswählende Adsorption zerlegt worden war.

7. Einige neuere Anwendungen physikalischer Meßmethoden zur chemischen Analyse.

Keineswegs immer sind aber die klassischen Standardmethoden des Laboratoriums für die praktischen Bedürfnisse die richtigen; oft beschreitet man hier mit Vorteil Wege, die beim Präzisionsversuch verpönt erscheinen.

Die Colorimetrie beruhte bisher im wesentlichen auf dem subjektiven Vergleich zweier Flächen, die auf gleiche Helligkeit eingestellt werden müssen. Dabei ist das Auge (*Weber-Fechnersches Gesetz*) wenig geeignet, kleine Helligkeitsdifferenzen bei großer Lichtintensität zu erkennen. Außerdem ist bei Serienmessungen stets mit der bald eintretenden Ermüdung des Beobachters zu rechnen. Hier ist die Photozelle und insbesondere die Sperrschichtphotozelle¹³⁾ wegen der Einfachheit der Meßanordnungen und

wegen der höheren Genauigkeit gerade bei großen Beleuchtungsstärken als das geeignete Hilfsmittel zur colorimetrischen Analyse sehr verdünnter und überhaupt schwach absorbierender Lösungen und Trübungen berufen, die visuellen Methoden zu ersetzen.

Auch als anzeigendes Instrument für den Umschlag einer Titration hat sich die Photozelle bewährt, wenn es sich um die dauernde Wiederholung ein- und derselben Titration handelt, wie etwa bei der Überwachung der Alkalität von Kesselspeisewässern¹⁴⁾.

Ferner sei auf die Bestimmung des elektrischen Widerstandes mit Kreuzspulinstrumenten an Stelle der *Wheatstoneschen* Brückenschaltung hingewiesen. Das Abhören des Tonminimums bei Leitfähigkeitsmessungen und Titrationen wird in Laboratorien mit viel Personal vorteilhaft durch visuelle Methoden¹⁵⁾ der Nullstromanzeige ersetzt. In

der Zuckerindustrie hat die Ermittlung der elektrolytischen Leitfähigkeit die Wägung bei der Schnellanalyse des Aschengehaltes z. T. ersetzt¹⁶⁾.

Bei der elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und bei elektrometrischen Titrierungen hat man früher nur die klassische *Poggendorffsche* Kompensationsmethode verwendet. Eine moderne Einrichtung benutzt das Normalelement als Spannungsquelle selbst¹⁷⁾.

Die Elektronenröhre als elektrostatisches Steuerorgan hat sich weiter bei der Messung elektrochemischer Potentiale behauptet. Sie ermöglicht es insbesondere, Systeme, welche

die meisten bisher verwendeten Elektroden vergiften, mit der von solchen Vergiftungen nicht betroffenen Glaselektrode¹⁸⁾ zu untersuchen.

Als technisch recht brauchbar hat sich in einer Reihe von Fällen für die pH-Messung die Antimonelektrode (Abb. 5) erwiesen, nachdem man ihre Eigenarten, die auf irreversible Vorgänge¹⁹⁾ in Gegenwart von Luft zurückzuführen sind, kennengelernt hat²⁰⁾.

Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten werden der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante noch vorbehalten sein z. B. in der Sedimentationsanalyse. Im Exluverfahren ist die Messung der Dielektrizitätskonstante in sehr einfacher Weise zur Wassergehaltsbestimmung herangezogen worden²¹⁾.

Und schließlich sei auch noch auf die in Deutschland noch wenig verbreitete polarographische Analyse verwiesen. Sie beruht auf der automatischen Aufnahme von Stromspannungskurven mit Quecksilbertropfelektroden und ermöglicht wegen der nur verhältnismäßig schwachen Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Konzentration eines reduzierbaren Stoffes eine spezifische qualitative Analyse aller reduzierbaren löslichen anorganischen und organischen Stoffe. Gleichzeitig liefert das Verfahren aber auch eine quantitative, bei sehr kleinen Konzentrationen zum mindesten halbquantitative Konzentrationsbestimmung der qualitativ nachweisbaren Verbindungen. Die polarographische Methode dürfte dann von Wert sein, wenn es sich darum handelt, in kompliziert zusammengesetzten Systemen bekannte Stoffe zu identifizieren oder noch unbekannte zu suchen.

8. Entwicklung und Pflege der physikalischen Analysenmethoden.

Überblickt man die Vielseitigkeit der Anwendung physikalischer Analysenmethoden, für die die gebotenen Beispiele nur einen Ausschnitt geben können, so interessiert zweifellos der historische Verlauf ihrer Entwicklung.

Einen starken Anteil daran hat einerseits die chemische Großindustrie, insbesondere die I. G. Farbenindustrie, was sich aus der Eigenart ihrer Problemstellungen und der Zahl ihrer wissenschaftlichen Mitarbeiter heraus erklärt. Man sieht auch andererseits, wie die apparatebauende Industrie, vornehmlich die optische, den Ausbau der Methoden gefördert hat. Danach hat dann die systematische Prüfung eingesetzt, welche Methoden in jedem Einzelfall die praktisch günstigsten sind und welche Methoden man auf neue Problemstellungen anwenden kann. Und erst in allerletzter Zeit beginnt man, in der physikalischen Analysenmethodik, als wichtigem Teilgebiet der Technologie, einen Gegenstand wissenschaftlicher, zusammenfassender Darstellung zu sehen²²⁾.

Kritische Behandlung dieses Gebietes der physikalisch-chemischen Meßtechnik von seiten berufener Vertreter der angewandten Wissenschaft erscheint besonders wichtig im Hinblick auf die Industriezweige, die zwar nicht zur eigentlichen chemischen Industrie gehören, aber doch mit chemischen Grenzproblemen beschäftigt sind und nur wenige oder noch gar keine Chemiker beschäftigen. Dazu

¹⁸⁾ Vgl. W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen pH-Messung, 2. Aufl. R. Müller & Steinicke, München 1934, S. 121 u. 225.

¹⁹⁾ Vgl. P. Wulff, W. Kordatzki u. W. Ehrenberg, erscheint demnächst in der Chem. Fabrik.

²⁰⁾ Vgl. W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen pH-Messung, 2. Aufl. R. Müller & Steinicke, München 1934, S. 115 u. 224.

²¹⁾ Vgl. L. Ebert, 1. c.

²²⁾ Vgl. Eucken-Jakob, Der Chemieingenieur, Bd. II, Teil 4. Akadem. Verlagsges. Leipzig 1933; E. Berl, Chemische Ingenieurtechnik Bd. I. J. Springer, Berlin 1935; W. Böttger, Physikal. Methoden der chemischen Analyse I u. II. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1933 und 1935.

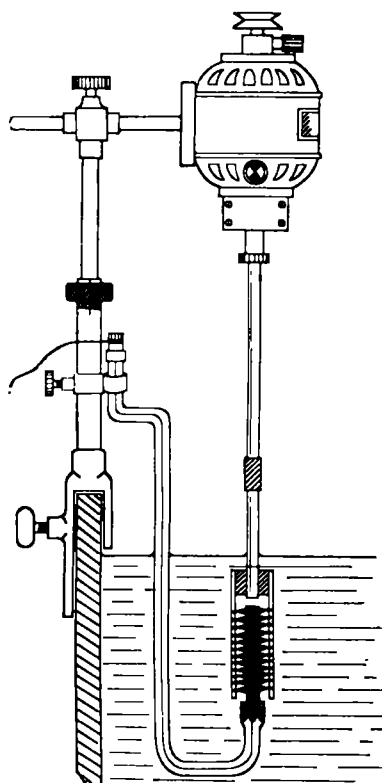


Abb. 5. Antimonelektrode mit rotierendem Bürstensystem nach Wulff u. Kordatzki.

¹³⁾ Vgl. B. Lange, Über ein neues lichtelektrisches Colorimeter, Chem. Fabrik 7, 45 [1934]; Über die Anwendung photoelektrischer Apparate in der Chemie, ebenda 8, 31 [1935].

¹⁴⁾ Vgl. P. Gmelin in Eucken-Jakob II, 4, S. 359.

¹⁵⁾ Vgl. G. Jander u. O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstimation, 2. Auflage, Stuttgart 1934.

¹⁶⁾ F. Thdt, Dtsch. Zuckerind. 50, 745 [1925].

¹⁷⁾ Betriebsionometer nach Trénel, vgl. Preisliste der Firma F. & M. Lautenschläger.

gehören vor allem auch die Meisterindustrien. Hier kann durch richtige Beratung eine Verbesserung der Betriebskontrolle unter Ausnutzung der vielseitigen Möglichkeiten in förderndem Sinne erfolgen, und es kann vermieden werden, daß durch wahllose Anschaffung ungeeigneter, u. U. kostspieliger Apparate an sich gute Methoden in Mißkredit kommen.

Auch eine in jedem Einzelfall anzustrebende Prüfung, ob die Voraussetzungen für richtige Handhabung und sachgemäßes Funktionieren überhaupt gegeben sind, ist notwendig für eine nutzbringende Verbreitung physikalischer Analysemethoden. Darum dürfte ein zum mindesten ganz allgemeiner Überblick über die gerade bei den chemischen Grenzproblemen oft so fruchtbaren physikalisch-chemischen Analysemethoden, die Kenntnis ihres praktischen Wertes und der Informationsmöglichkeiten über dieses Gebiet den vor allem wissenschaftlich eingestellten Pionieren in einer bisher empirisch arbeitenden Industrie als Brücke zur Gedankenwelt des reinen Praktikers schon von erheblichem Wert sein. Auf jeden Fall sollte der ausgebildete Physikochemiker, der die Hochschule verläßt, die Fähigkeit haben, zu solchen Problemen nach kurzer Literatureinsichtnahme kritisch und dem Einzelfall angepaßt Stellung nehmen zu können.

Ein solches Wissen — denn hier handelt es sich nicht allein nur um Verständnis — kann teils eine moderne chemische Technologie, unter Umständen unter Aufgabe von historisch bedingtem Wissensstoff²³⁾, bieten, teils ermöglicht das physikalisch-chemische und das physikalische Praktikum im Rahmen seiner wichtigsten Hauptaufgabe,

²³⁾ Die eigentliche Betriebstechnologie kann doch erst in der Praxis gelernt werden.

der pädagogisch wirkungsvollen Vermittlung der Grundgesetze und des physikalisch-chemischen Denkens, Meßprinzipien anzuwenden, die auch praktisch bedeutungsvoll sind. Die Anwendung einer Staudüse bei einer gasanalytischen oder reaktionskinetischen Aufgabe erläutert z. B. das Prinzip des Venturirohres, mit dem der Praktiker täglich zu tun hat, bei dem die wenigsten Chemiestudenten sich aber etwas vorstellen können und auch die Beziehungen zu den an sich bekannten Ausströmungsgesetzen nicht erblicken.

Das heißt keineswegs, daß gekaufte, fertig zusammengestellte Apparaturen im Praktikum stehen sollen, die dem Experimentator jeden Handgriff und auch die Denkarbeit abnehmen. Im Gegenteil, eigenes experimentelles Zusammenstellen soll zur Anschauung und zu kritischem Urteil in methodischer Hinsicht führen. Das bedeutet auch nicht Umwälzung, sondern mancherorts eine vielleicht nur kleine Ergänzung des Bestehenden und den Ersatz von historischen Apparaten durch neuzeitlich allgemein verbreitete Grundbestandteile²⁴⁾ physikalischer Meß- und Experimentiertechnik.

Raum und Ort verbieten es, hier auf nähere Einzelheiten einzugehen. Es handelt sich um eine Problemstellung, die am besten an Hand der Einzelbeispiele zu erörtern ist, weil stets der Vorteil einer Neuerung der Mehrbelastung des Studienganges gegenüberzustellen ist. Doch der Grundsatz, dem studierenden Chemiker die physikalischen Naturgesetze, sofern es pädagogisch zu rechtfertigen ist, an Beispielen mit Beziehung zur Praxis zu erläutern, dürfte als begründete Forderung herauszuheben sein. [A. 27.]

²⁴⁾ Vgl. das physikalische Praktikum von R. W. Pohl in Göttingen.

Die Fluorierung der Salpetersäure. Das Nitroxyfluorid — NO_3F .

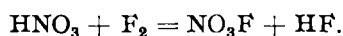
Von Prof. Dr. OTTO RUFF und Dr. WALTER KWASNIK, Breslau.

(Eingeg. 21. März 1935.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.

Im Journal of the American Chemical Society **56**, 2635 [1934] berichtet G. H. Cady über die Verbindung NO_3F , welche er durch Fluorieren von 3 n- HNO_3 erhalten hat; Tageszeitungen¹⁾ haben die Möglichkeit ihrer Verwendung als chemischen Kampfstoff erörtert. Da auch wir Gelegenheit hatten, uns mit dieser Verbindung zu beschäftigen, sind wir in der Lage, Cady's Bericht über die Eigenschaften der Verbindung in mehrfacher Hinsicht zu ergänzen.

Bildungsweise und Darstellung: Cady leitet Fluor durch verdünnte Salpetersäure und hat dabei gelegentlich Explosionen gehabt. Nach unseren Erfahrungen wird die Explosionsgefahr bei Verwendung höherkonzentrierter Säure geringer und verschwindet ganz bei Verwendung von 100%iger Salpetersäure. Bei -35° ist deren Umsatz mit durchstreichendem Fluor unvollständig, bei Zimmertemperatur (etwa 20°) quantitativ. Er entspricht der Gleichung:



Unsere Apparatur zeigt Abb. 1. A ist ein Membranventil für Fluor aus Kupfer; die weitere Apparatur bis F besteht aus Quarzglas, der Rest aus gewöhnlichem Glas. C faßt 60 cm³ und ist etwa zur Hälfte mit wasserfreier Salpetersäure gefüllt. D enthält wasserfreies Kaliumfluorid und absorbiert den größten Teil des sich bildenden Fluorwasserstoffs. E, F und G sind mit flüssiger Luft gekühlt; E und F dienen zur Aufnahme des Reaktionsproduktes; G hat die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten. H ist ein Manometer.

¹⁾ z. B. New York Times 10. 9. 1934.

Ausgangsstoffe: Die gewöhnlichen Verunreinigungen des aus technischem Kaliumbifluorid gewonnenen Fluors: Sauerstoff und Chlor scheinen zwar den Ablauf der Reaktion nicht zu stören; das Chlor verunreinigt aber das Reaktionsprodukt. Das Rohfluor wird deshalb zweckmäßigerweise erst in flüssiger Luft kondensiert und dann unter vermindertem Druck mit der Wasserstrahlpumpe durch A in die Apparatur eingesaugt. Das Chlor bleibt dann als Rückstand im Fluorgefäß. Die wasserfreie

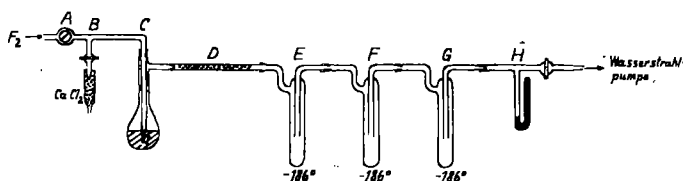


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von NO_3F .

100%ige Salpetersäure wird in bekannter Weise durch Destillieren einer Mischung von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure bei 20 mm Druck und Zimmertemperatur gewonnen. Um sie vor Zersetzung zu schützen, wird sie in flüssiger Luft gekühlt aufbewahrt.

Arbeitsweise: Die Apparatur wird durch Ausheizen und Durchleiten eines Luftstromes von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit und durch Auspumpen auf Dichtigkeit geprüft. Mit Hilfe eines Glastrichters werden 30 cm³ 100%ige Salpetersäure in C gefüllt und gleichzeitig G, E und F in