

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXV*)

Colorimetrie mit kolloiden Lösungen**)

Von Privatdozent Dr. R. JUZA und

Dipl.-Ing. R. LANGHEIM

Institut für anorganische Chemie
der T. H. Danzig-Langfuhr

Eingeg. 15. Februar 1937

Inhalt: A. Allgemeine Gesichtspunkte: Lambert-Beersches Gesetz, Reproduzierbarkeit. — B. Bestimmung des Nickels mit Diacetyl-dioxim. Allein und neben Kobalt, Zink und Mangan. — C. Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid und des Cadmiums als Sulfid.

A. Allgemeine Gesichtspunkte.

Der Bedarf an analytischen Schnellmethoden und die Entwicklung der modernen Colorimeter und Photometer, die gegenüber älteren Konstruktionen eine sehr viel höhere Meßgenauigkeit haben, steigerten in letzter Zeit das Interesse an den colorimetrischen Methoden. Einerseits mußten die bereits bekannten, zuverlässigen colorimetrischen Verfahren überprüft und in ihren Arbeitsvorschriften der gesteigerten Meßgenauigkeit der Apparate angepaßt werden. So war es in vielen Fällen notwendig, die Einflüsse von Elektrolytzusätzen und Begleitstoffen zu untersuchen und zu berücksichtigen. Einen anderen Weg schlugen jene Arbeiten ein, die Farbreaktionen mit organischen Reagenzien verwendeten. Es sind in letzter Zeit sehr viele Bestimmungsmethoden dieser Art angegeben worden, die jedoch keineswegs immer etwas höheren Anforderungen genügen.

Verhältnismäßig wenig wurden für colorimetrische Methoden kolloide Lösungen verwendet. Es ist zwar eine Reihe von sehr naheliegenden Bestimmungsmethoden mit kolloiden Lösungen seit langem bekannt; es sei z. B. auf die Bestimmung verschiedener Metalle als Sulfide hingewiesen¹⁾. Die Methoden haben sich jedoch nur wenig eingebürgert, da die Genauigkeit der Bestimmungen meist nur gering war. Die Bedenken, die man mit Recht der Verwendung von kolloiden Lösungen entgegenbringen wird, betreffen die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen Gesetzes* und die Reproduzierbarkeit der optischen Eigenschaften der Lösungen. Diese beiden Punkte sind es auch, mit denen wir uns bei der Verwendung kolloider Lösungen in erster Linie auseinanderzusetzen hatten.

Das in einer kolloiden Lösung eintretende Licht wird ebenso wie in einer echten Lösung von der Lösung, und somit von den kolloiden Teilchen, absorbiert. Bei den kolloiden Lösungen kommt jedoch gegenüber den echten Lösungen noch ein zweiter Effekt hinzu, der von Fall zu Fall eine verschieden große Rolle spielen wird: das Licht wird durch die kolloiden Teilchen seitlich gestreut. Diese Streuung des Lichtes ist gegenüber der wahren Absorption gering, wenn die kolloiden Teilchen sehr klein sind, das heißt, wenn die Lösungen nicht trüb sind und keinen oder nur einen sehr schwachen *Tyndall-Effekt* geben.

Da demnach bei kolloiden Lösungen viele Faktoren die optischen Eigenschaften beeinflussen können, wird man für jeden kolloid gelösten Stoff, den man für colorimetrische Bestimmungen verwenden will, die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen Gesetzes*, also die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke und der Konzentration der

*) Aufsatz XXXIV dieser Reihe: *Kortüm, „Lichtelektrische Spektrophotometrie“*, diese Ztschr. 50, 193 [1937].

**) Nach einem Vortrag auf der Gautagung der mittel- und ostdeutschen Chemiedozenten, Dresden, 18. und 19. September 1936. Vgl. diese Ztschr. 49, 759 [1936].

¹⁾ Eine ausführliche Literaturzusammenstellung gibt das Buch *F. D. Snell u. C. D. Snell: Colorimetric methods of analysis* 1936: London, Chapman u. Hall.

Lösung, prüfen müssen. In den von uns untersuchten Fällen ist das *Lambert-Beersche Gesetz* stets gültig gewesen. Auch von anderer Seite sind zu dieser Frage in der letzten Zeit Beiträge geliefert worden. *Teorell²⁾* fand, daß das *Lambert-Beersche Gesetz* für Lösungen hydrophober Kolloide in einem weiten Konzentrationsgebiet gültig ist, nicht jedoch für hydrophile Kolloide. Auch *Kruyt³⁾* hat neuerdings die Gültigkeit des *Beerschen Gesetzes* für Selen- und Goldsole nachgewiesen.

Ein zweites Bedenken, das man gegen die Verwendung kolloider Lösungen für colorimetrische Zwecke hatte, betraf die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften dieser Lösungen. Es können bekanntlich schon geringe Elektrolytmengen u. U. ausflockend wirken oder zumindest die Lösungen trüben; dadurch kann die Extinktion so stark beeinflußt werden, daß die colorimetrische Messung ungenau oder sogar unmöglich wird. Diese Einflüsse haben wir dadurch ausgeschaltet, daß wir Gelatine als Schutzkolloid zugesetzt haben. Die Verwendung von Schutzkolloiden ist, wie eine genauere Durchsicht der Literatur ergibt, schon von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden. Es läßt sich auch nur schwer feststellen, von wem dies erstmalig geschah. Aber auch die Methoden mit Schutzkolloiden haben nur wenig Eingang gefunden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nur verhältnismäßig schwach wirksame Schutzkolloide, wie Gummi arabicum und Stärke, verwendet worden sind. Gelatine, die eine sehr viel höhere Schutzwirkung hat, ist in genügend reiner Form erst in letzter Zeit allgemein zugänglich geworden.

Die colorimetrischen Messungen wurden mit einem *Pulfrichschen Stufenphotometer* der Firma Zeiss durchgeführt. Der Apparat arbeitet sehr genau und hat sich ausgezeichnet bewährt. Selbstverständlich kann irgendein anderes Colorimeter oder Photometer auch verwendet werden, nur vermeidet man vorteilhafterweise Colorimeter, bei denen die beiden Küvetten verschieden gebaut sind. Denn sonst können, z. B. bei Verwendung von minderwertiger, nicht ganz klarer Gelatine, Störungen auftreten, da sich in den beiden Strahlengängen eine eventuelle Lichtstreuung verschieden stark auswirken würde.

Im nachstehenden seien folgende Methoden besprochen: Unter B wird ausführlicher die Bestimmung des Nickels allein und neben Kobalt, Zink und Mangan mit Diacetyl-dioxim behandelt; dabei wird alles Grundsätzliche über die Arbeitsweise mit kolloiden Lösungen in der Colorimetrie besprochen. Unter C werden dann einige kurze Angaben mitgeteilt, welche die auf ähnlichem Wege durchgeföhrten Bestimmungen des Kupfers als Ferrocyanid (allein und neben Blei) und des Cadmiums als Sulfid (allein und neben Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt) betreffen. Das unter B Ausgeföhrte soll zeigen, daß durch Verwendung von Gelatine

²⁾ T. Teorell, Kolloid-Z. 58, 322 [1930].

³⁾ Fr. B. Brinna, H. R. Kruyt u. L. S. Ornstein, Kolloid-Z. 75, 262 [1936].

als Schutzkolloid neue Methoden ermöglicht werden. Aus dem Abschnitt C ergibt sich, daß bereits bekannte Methoden in ihrer Genauigkeit und Zuverlässigkeit wesentlich gesteigert werden können und die Bestimmung neben Begleitstoffen ermöglicht wird.

B. Bestimmung des Nickels mit Diacetyl dioxim.

Ochotin und Sytschoff⁴⁾ haben schon versucht, die Komplexverbindung des zweiwertigen Nickels mit Diacetyl dioxim für colorimetrische Bestimmungen zu verwenden. Sie fällen den Nickel-Niederschlag und stellen durch Schütteln mit Äther eine Suspension des Niederschlages in Äther her, die colorimetriert wird. Abgesehen von den Unannehmlichkeiten, die die Verwendung einer ätherischen Lösung bei einer colorimetrischen Bestimmung mit sich bringt, gibt die Methode nur recht ungenaue Resultate. Im folgenden sei zunächst der von uns eingeschlagene Weg bei der Bestimmung des Nickels allein und anschließend bei Anwesenheit von Begleitmetallen besprochen⁵⁾.

I. Nickel allein.

Es wurden von uns, wie schon oben angeführt, kolloide Lösungen der Komplexverbindung zwischen zweiwertigem Nickel und Diacetyl dioxim verwendet. Man erhält beständige und in ihren Eigenschaften gut reproduzierbare kolloide Lösungen von Nickel-Diacetyl dioxim, wenn man kurz nach Zugabe des Diacetyl dioxins zu der Nickellösung etwas Gelatine zusetzt. Von dieser Beobachtung ausgehend, wurde folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, die vorweg genommen sei.

1. Arbeitsvorschrift I.

2,5 cm³) einer 1%igen Ammoniak-Lösung, 1 cm³ einer 10%igen Ammoniumnitrat-Lösung und 2,5 cm³ einer 1%igen alkoholischen Diacetyl dioxin-Lösung⁶⁾ werden auf etwa 20 cm³ aufgefüllt und zur neutralen bis schwach ammoniakalischen Nickellösung gegeben. Das Volumen der Nickellösung soll nicht mehr als 4 bis 5 cm³ betragen. Einige Sekunden nach der Fällung gibt man 1 cm³ einer 1%igen Gelatinelösung⁶⁾ hinzu. Darauf schüttet man die Lösung in einen 50-cm³-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Die Lösung wird vorteilhaft mit grünem Licht (Filter S 53 des Zeisschen Stufenphotometers) colorimetriert.

2. Für die Arbeitsvorschrift maßgebende Gesichtspunkte.

Farbfilter: Kurve I der Abb. 1 zeigt, daß der Extinktionskoeffizient k einer Nickel-Diacetyl dioxin-Lösung bei dem grünen Filter S 53 am größten ist; es wurde daher für die Messungen verwendet. Dieses Filter ist auch insofern günstig, als die Empfindlichkeit des Auges in etwa diesem Spektralgebiet am größten ist. Eine geringe Schwierigkeit liegt hingegen darin, daß die beiden Hälften des Photometer-Gesichtsfeldes mit diesem Filter nicht ganz den gleichen Farb-

⁴⁾ V. P. Ochotin u. A. P. Sytschoff, Z. analyt. Chem. 90, 109 [1932].

⁵⁾ F. Feigl, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 758 [1924], hat ferner die Verwendung eines höherwertigen Nickel-Diacetyl-Komplexes vorgeschlagen, der in alkalischer Lösung bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels gebildet wird; Feigl nahm an, daß es sich um eine Verbindung des vierwertigen Nickels handelt. Spätere Bearbeiter (L. T. Fairhall, J. Ind. Hyg. 8, 528 [1926] und A. P. Rollet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 188, 212 [1926]) haben diese Methode nur zum Teil brauchbar gefunden.

⁶⁾ Die cm³- und Prozentangaben brauchen nur angenähert eingehalten zu werden.

⁷⁾ Herstellung der 1%igen Diacetyl dioxin-Lösung: Man löst 10 g Diacetyl dioxin in 1000 cm³ 96%igem Alkohol und gibt 10 cm³ einer 10%igen Ammoniak-Lösung hinzu. Nach 24 h ist die Lösung gebrauchsfertig. Der Zusatz von Ammoniak ist wichtig, da sonst die Reproduzierbarkeit der Nickelfällung schlecht ist.

⁸⁾ Herstellung der 1%igen Gelatinelösung: 10 g Gelatine (Wahl der Gelatinenart vgl. oben) werden in etwa 500 cm³ Wasser erst kalt, dann auf dem Wasserbad gelöst. Nach etwa 3 h wird die Lösung abgekocht und auf 1000 cm³ aufgefüllt. Vor dem Gebrauch ist die Lösung etwas anzuwärmen.

ton haben. Wenn man jedoch mit nicht zu großer Lichtintensität colorimetriert — wir haben außer dem von der Firma gelieferten Widerstand noch einen zweiten regulierbaren vor die Photomultiplirlampe geschaltet —, können die Messungen einwandfrei durchgeführt werden.

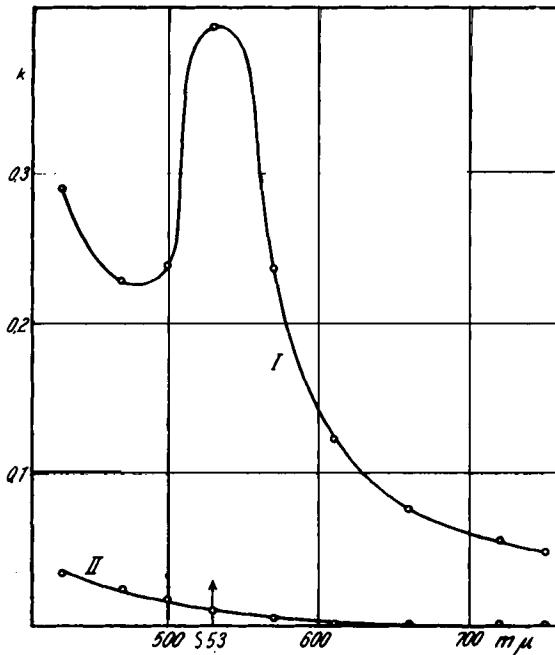


Abb. 1. I. Farbkurve einer Nickel-Diacetyl dioxin-Lösung (0,25 mg Ni/50 cm³). II. Farbkurve einer Kobalt-Diacetyl dioxin-Lösung (0,25 mg Co/50 cm³).

Gelatine und Zeit: Von größter Wichtigkeit ist die Qualität der verwendeten Gelatine. Die beste von uns angewandte Gelatine ist ein hochgereinigtes und sulfatfreies Präparat, das uns die Deutschen Gelatine-Fabriken, Schweinfurt, Main, entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt haben, das aber auch unter Nr. 3028 im Handel erhältlich ist. Kurve I der Abb. 2 zeigt, wie groß der Extinktionskoeffizient einer 1%igen Lösung dieser Gelatine bei verschiedenen Wellenlängen ist. Dieses Präparat stand uns jedoch erst gegen Ende unserer Untersuchungen zur Verfügung. Nahezu gleich gute Eigenschaften (vgl. Kurve II) hat eine Gelatine, die wir dem freundlichen Entgegenkommen von Prof. Eggert verdanken. Dieses Präparat ist von der Agfa für spezielle Zwecke besonders hoch gereinigt worden, ist jedoch nicht im Handel erhältlich. Auch die „Emulsions-Gelatine“ der Firma Hollborn (Kurve III), mit der wir einen großen Teil der Untersuchungen durchgeführt haben, ist noch recht gut geeignet; sie ist jedoch stark sulfathaltig, was bei Anwesenheit von Elementen, die schwerlösliche Sulfate bilden, naturgemäß Störungen mit sich bringt. Vor allem die zuerst angeführte Gelatine, aber auch die beiden anderen, haben in der für die Messungen verwendeten Konzentration eine so kleine Extinktion, daß man keine Korrektur für die Gelatine anzu bringen braucht. Zahlreiche andere im Handel erhältliche Gelatinesorten haben sich für etwas anspruchsvollere Messungen als vollkommen ungeeignet erwiesen.

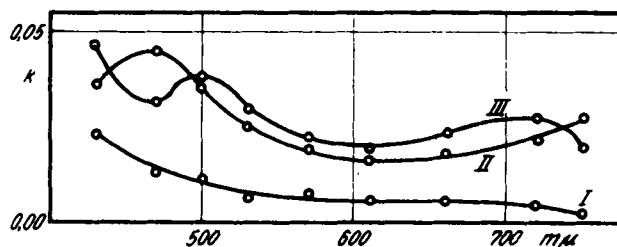


Abb. 2. Extinktionskoeffizienten 1%iger Gelatinelösungen.

Es wurde nun zunächst untersucht, welche Gelatinemenge für eine ausreichende Reproduzierbarkeit und zeitliche Konstanz der kolloiden Lösungen erforderlich ist. Ohne Gelatinezusatz kristallisiert aus den roten Lösungen das Nickel-

diacetyl dioxini schon nach wenigen Minuten aus. Tab. 1 zeigt jedoch, daß 0,25 cm³ einer 1%igen Gelatine Lösung auf 50 cm³ Gesamtlösung genügen, um übereinstimmende Extinktionen zu erhalten. Eine vollkommene zeitliche Konstanz bekommt man jedoch erst bei etwa der doppelten Gelatinemenge. Die Messungen wurden mit 1 cm³ 1%iger Gelatine-Lösung/50 cm³, also in 0,02%igen Gelatine-Lösungen vorgenommen. Die Gelatine gibt man gleich nach der Umsetzung zu; doch bringt eine Verzögerung von etwa 1/2 min noch keinen Fehler mit sich. Der Einfluß der Gelatine auf Sole des Kupferferrocyanids und des Cadmiumsulfids wird am Ende dieser Arbeit besprochen.

Tabelle 1.

Einfluß der Gelatinemenge auf kolloide Nickel-Diacetyl-dioxim-Lösungen.

n cm ³ 1%ige Gelatine/50 cm ³	% Gelatine	k nach 15 min	k nach 24 h
10	0,2	0,227	0,228
5	0,1	0,226	0,227
2,5	0,05	0,225	0,226
1,25	0,025	0,225	0,225
0,50	0,010	0,227	0,226
0,25	0,005	0,226	0,216

Elektrolytzusätze: Im allg. wird das zu bestimmende Nickel in salpetersaurer Lösung vorliegen; diese muß man vor der Fällung schwach ammoniakalisch machen. Dadurch werden von Fall zu Fall verschiedene große Mengen an Ammoniumnitrat und Ammoniak vorhanden sein. Kurve I der Abb. 3 zeigt, wie weit der Extinktionskoeffizient einer Nickel-Diacetyl-

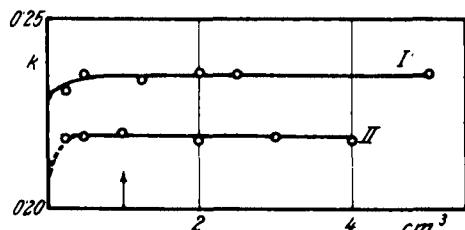


Abb. 3. Einfluß des Zusatzes von 10%iger Ammoniumnitrat (I) und 25%iger Ammoniaklösung (II).

dioxim-Lösung von der vorhandenen Ammoniumnitratmenge abhängig ist. Bei kleinen Ammoniumnitratmengen scheint die Extinktion etwas von der Konzentration abhängig zu sein. Durch Zugabe der in der Abbildung auf der Abszisse vermerkten Ammoniumnitratmenge kommt man jedoch in jenes Konzentrationsgebiet, in dem wechselnde zusätzliche Mengen die Extinktion nicht mehr beeinflussen. Die Menge des in der Lösung vorhandenen Ammoniaks hat auf die Extinktion keinen Einfluß, wie die in Abb. 3 gleichfalls eingezeichnete zur Abszisse parallele Gerade II zeigt.

Temperatur: Die Fällungstemperatur wurde zwischen 10 und 50° variiert. Man erhielt in diesem Temperaturgebiet stets die gleichen Extinktionen.

3. Reproduzierbarkeit.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ergibt sich schon aus Tab. 1 und der noch zu besprechenden Tab. 2. Es wurden überdies je 5 Fällungen von 0,15 bzw. 0,1 mg Nickel/50 cm³ (in den Küvetten 0,045 bzw. 0,030 mg Ni) vorgenommen, die einen mittleren Fehler der Einzelmessung $f_m = \sqrt{\sum(f^2)/(n-1)}$ von ±0,5% bzw. ±0,7% ergaben. Diese Genauigkeit erzielt man mit dem Pulfrich-Photometer, wenn man in dem Extinktionsgebiet von 0,3 bis 0,8 arbeitet. Für eine Messung sind dann 0,02 bis 0,05 mg Nickel erforderlich.

Bezüglich der für die Messung zulässigen Flüssigkeitsmenge ist zu sagen, daß die Ausgangslösung nicht weniger als 0,1 mg Ni/1 cm³ und die zu colorimetrierende Lösung nicht weniger als 0,001 mg Ni/1 cm³ enthalten soll, da sonst u. U. die Rotfärbung ausbleibt. Wenn nur sehr geringe Nickelmengen zur Verfügung stehen, wird man demnach mit weniger

* Von einem nicht eingearbeiteten Experimentator ebenfalls ±0,5%.

als 50 cm³ Lösung arbeiten müssen. Das Arbeiten mit 25 cm³ ergab noch keine nennenswerte Vergrößerung der Meßfehler, mit 10 cm³ sind die Fehler schon etwas größer: 5 Bestimmungen von 0,03 mg Ni in 10 cm³ (in der Küvette 0,03 mg Ni) ergaben einen mittleren Fehler der Einzelmessung von ±1,5%.

4. Eichkurve und Lambert-Beersches Gesetz.

Das Arbeiten mit dem Stufenphotometer erfordert die Aufstellung einer Eichkurve mit bekannten Nickelmengen, da mit dem Stufenphotometer Absolut- und nicht Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Diese Eichkurve gestattet gleichzeitig zu prüfen, ob das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist. In Tab. 2 sind die mg Nickel, die in 50 cm³ enthalten waren, angeführt, ferner die Nickelmenge, die bei der Messung in der Küvette war. In der 4. Spalte sind die gefundenen Extinktionskoeffizienten aufgeführt und in der letzten die Fehler in Prozenten, um die die gefundenen Extinktionskoeffizienten von der ausgleichenden Geraden abweichen. Abb. 4 gibt die graphische Darstellung dieser Messungen. Diese Abb. und Tab. 2 zeigen, daß die Extinktionskoeffizienten der Lösungen den Nickelkonzentrationen streng proportional sind, daß also das Lambert-Beersche Gesetz für die kolloiden Nickeldiacetyl dioxim-Lösungen in dem untersuchten Konzentrationsgebiet gültig ist.

Tabelle 2. Eichkurve für die Bestimmung des Nickels mit Diacetyl-dioxim.

mg Ni pro 50 cm ³	mg Ni in der Küvette	Küvettenlänge (cm)	k gefunden	Fehler %
0,025	0,0075	3	0,040	±0
0,050	0,0150	3	0,081	+1,3
0,075	0,0225	3	0,120	±0
0,100	0,0300	3	0,160	±0
0,125	0,0375	3	0,199	-0,5
0,150	0,0450	3	0,236	-1,7
0,175	0,0525	3	0,276	-1,4
0,200	0,0600	1	0,321	+0,3
0,225	0,0675	1	0,360	±0
0,250	0,0750	1	0,399	-0,3
0,275	0,0825	1	0,442	+0,5
0,300	0,0900	1	0,481	+0,2
0,325	0,0975	1	0,521	+0,2
0,350	0,1050	1	0,561	+0,2
0,375	0,1125	1	0,597	-0,5
0,400	0,1200	1	0,638	-0,3
0,450	0,1350	1	0,715	-0,7
0,500	0,1500	1	0,799	-0,1

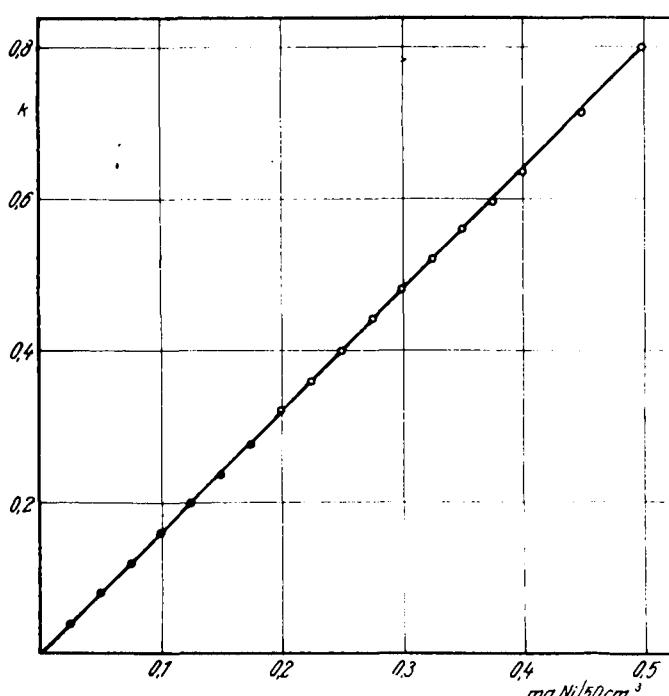


Abb. 4. Eichkurve für die Bestimmung des Nickels mit Diacetyl-dioxim. ● = 3-cm-Küvette. ○ = 1-cm-Küvette.

II. Nickel neben Begleitmetallen.

Von den Metallen, die als Begleiter des Nickels in Frage kommen, interessieren in erster Linie die Elemente der Ammonsulfidgruppe. Die wichtigste Aufgabe ist die Bestimmung neben Kobalt; die Berücksichtigung dieses dem Nickel am nächsten stehenden Elementes macht verständlicherweise größere Schwierigkeiten als die Bestimmung neben anderen weniger verwandten Elementen.

1. Nickel neben Kobalt: Bei Zugabe von Diacetyl-dioxim zu einer Lösung, die Nickel und Kobalt enthält, erhält man eine Mischfarbe, da auch Kobalt mit Diacetyl-dioxim farbige Komplexverbindungen bildet; diese sind braun bis gelb gefärbt. In Abb. 1 ist außer der bereits besprochenen Farbkurve des Nickelkomplexes auch die des Kobaltkomplexes (Kurve II) für die gleiche Konzentration eingezeichnet. Man sieht, daß bei dem für die Nickelbestimmung verwendeten Filter S 53 die Unterschiede der Extinktionen sehr groß sind, daß demnach eine Bestimmung des Nickels neben Kobalt mittels Mischfarbencolorimetrie aussichtsreich erscheint.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß der Extinktionskoeffizient der Kobalt-Diacetyl-dioxim-Lösung von der Zeit abhängig ist. Aus Abb. 5 kann man jedoch ersehen,

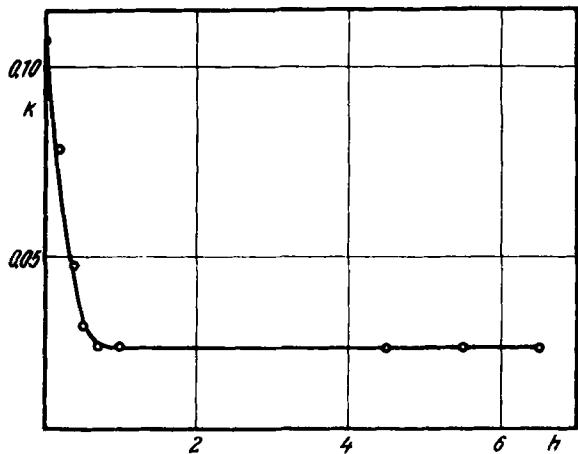


Abb. 5. Extinktion einer Kobalt-Diacetyl-dioxim-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit.

dass die Extinktion nach etwa 40 min konstant wird. Die diese Farbänderung bedingende chemische Umsetzung konnte durch Zugabe von Reagenzien nicht beschleunigt werden. Beim Erwärmen der Kobaltlösung auf 90° erhielt man zwar binnen 5 min konstante Extinktionen; dieses Verfahren war jedoch nicht anwendbar, da die kolloiden Nickellösungen dabei ausgeflockt wurden.

Bei der Bestimmung des Nickels neben Kobalt wird man je nach der vorhandenen Kobaltmenge verschiedene Wege einschlagen:

a) Es ist weniger Kobalt als Nickel vorhanden, ein praktisch sehr häufiger Fall: Man braucht die Anwesenheit des Kobalts nicht zu berücksichtigen; die Nickelwerte werden dadurch etwas zu hoch gefunden. Der Fehler beträgt z. B. bei dem Verhältnis von Kobalt zu Nickel wie 1:2 etwa 1%. Die Lösungen dürfen in diesem Fall erst 40 min nach der Herstellung gemessen werden.

b) Es ist ein- bis siebenmal soviel Kobalt wie Nickel vorhanden: In diesem Falle muß der Nickelbestimmung eine Kobaltbestimmung vorausgehen, die einfach und genau mit der von Tomula¹⁰⁾ angegebenen colorimetrischen Methode durchführbar ist¹¹⁾. Anschließend wird das Gemisch von Nickel und Kobalt mit Diacetyl-dioxin gegen Kobalt colorimetriert. Allerdings zeigte sich, daß man nicht gegen dieselbe Kobaltmenge colorimetrieren durfte, da man dann zu hohe Nickelkonzentrationen fand. Man mußte vielmehr gegen die

¹⁰⁾ E. S. Tomula, Z. analyt. Chem. 88, 6 [1931].

¹¹⁾ Die Methode verwendet die bei Zugabe von Ammoniumrhodanid und Aceton bei Anwesenheit von Kobalt auftretende Blaufärbung.

1,3fache Menge Kobalt colorimetrieren¹²⁾. Die Gerade I der Abb. 6 zeigt die Extinktionskoeffizienten eines Nickel-Kobalt-Gemisches gegen Wasser gemessen; Gerade II die Extinktionskoeffizienten der 1,3fachen Kobaltmengen, auch gegen Wasser

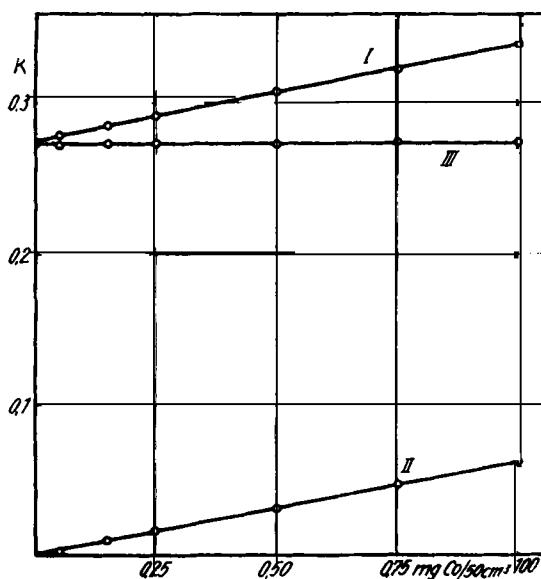


Abb. 6. Bestimmung von Nickel (0,15 mg Ni/50 cm³) neben Kobalt mittels Mischfarbencolorimetrie.
I. Ni + Co gegen Wasser. II. 1,3 Co gegen Wasser.
III. Ni + Co gegen 1,3 Co, Der Abscissenmaßstab bezieht sich auf Kurve I.

gemessen. Die mittlere zur Abscisse parallele Gerade III und auch Tab. 3a lassen erkennen, daß man den Nickelwert unabhängig von der beigemengten Kobaltmenge erhält, wenn man das Gemisch gegen die 1,3fache Kobaltmenge colorimetriert.

Tabelle 3 a. Nickel neben Kobalt.

Gegeben	Gefunden	Fehler %
mg Ni ¹⁾	mg Co	mg Ni
0,0450	0,015	0,0447
0,0450	0,045	0,0445
0,0450	0,075	0,0450
0,0450	0,150	0,0448
0,0450	0,225	0,0450
0,0450	0,300	0,0450

¹⁾ Die Mengenangaben der Tabellen 3 bis 7 beziehen sich auf mg in der Küvette.

Es ergibt sich dennoch folgende Arbeitsvorschrift: Man behandelt die Nickel-Kobalt-Lösung nach Vorschrift I; zugleich wird die 1,3fache Kobaltmenge nach der gleichen Vorschrift mit Diacetyl-dioxin versetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ h wird die Nickel-Kobalt-Lösung gegen die Kobaltlösung colorimetriert¹³⁾.

c) Es ist mehr als siebenmal soviel Kobalt wie Nickel vorhanden: In diesem Fall muß das Kobalt zunächst entfernt werden, da sonst die Reproduzierbarkeit der Fällungen schlecht wird.

Arbeitsvorschrift: Nach Rosenheim¹⁴⁾ wird die Nickel-Kobalt-Lösung mit 3 g Ammoniumrhodanid versetzt und das Kobalt mit einem Gemisch von 1 Teil Amylalkohol und 25 Teilen Äther als $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ausgeschüttelt. Danach wird die wäßrige Lösung etwas erwärmt, um den gelösten Äther vollkommen abzudampfen und anschließend zwecks Zerstörung des Rhodanids (vorsichtig!) tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und nach Vorschrift I behandelt.

¹²⁾ Daß man gegen die 1,3fache Menge colorimetrieren muß, ist empirisch festgestellt worden. Eine Erklärung dafür kann nicht angegeben werden. Es ist dies etwas unbefriedigend; da jedoch die Chemie der Kobalt-Diacetyl-dioxin-Komplexverbindungen sehr mannigfaltig und keineswegs geklärt ist, erscheint es zumindest sehr schwierig, eine Begründung dieser Erscheinung zu finden.

¹³⁾ Man kann auch gegen Wasser colorimetrieren und die Nickelkonzentration rechnerisch ermitteln, indem man von dem Extinktionskoeffizienten des Nickel-Kobalt-Gemisches den Extinktionskoeffizienten der 1,3fachen Kobaltmenge abzieht.

¹⁴⁾ A. Rosenheim, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2050 [1902].

Tabelle 3 b. Nickel neben Kobalt.

Gegeben		Gefunden	
mg Ni	mg Co	mg Ni	Fehler %
0,0450	7,5	0,0468	-4
0,0450	1,5	0,0477	-6
0,0450	30,0	0,0473	-5
0,0150	15,0	0,0159	+6
0,0150	15,0	0,0156	+4
0,0150	15,0	0,0159	+6

In Tabelle 3 b sind die Versuche, die bis zur 1000fachen Menge Kobalt durchgeführt sind, zusammengestellt. In Anbetracht der ungünstigen Mengenverhältnisse erschien die Ergebnisse zufriedenstellend. Es sei vermerkt, daß i. allg. die Extinktionskoeffizienten dieser Tabelle und auch der folgenden mit dem Index b versehenen Tabellen die Ergebnisse erstmaliger Bestimmungen sind. Mit etwas mehr Erfahrung würde sich die Fehlergrenze wahrscheinlich erniedrigen.

2. Nickel neben Zink.

a) Bei Anwesenheit von Zink wird die Lösung so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich der Zinkhydroxyd niederschlag wieder gelöst hat. Dann wird nach Vorschrift I verfahren. Tab. 4 a zeigt, daß etwa die 160fache Menge Zink neben Nickel vorliegen darf. Bei größeren Zinkmengen tritt eine Trübung auf.

Tabelle 4 a. Nickel neben Zink.

Gegeben		Gefunden	
mg Ni	mg Zn	mg Ni	Fehler %
0,0450	0,075	0,0445	-1,1
0,0450	0,150	0,0448	-0,5
0,0450	0,375	0,0452	+0,5
0,0450	0,750	0,0443	-1,5
0,0450	1,500	0,0450	±0
0,0450	3,750	0,0452	+0,5
0,0450	7,500	0,0453	+0,7

Tabelle 4 b. Nickel neben Zink.

Gegeben		Gefunden	
mg Ni	mg Zn	mg Ni	Fehler %
0,0450	15	0,0450	±0
0,0450	30	0,0445	-1,2
0,0300	375	0,0297	-1
0,0300	375	0,0303	+1
0,0100	15	0,0098	-2
0,0100	15	0,0097	-3
0,0100	75	0,0098	-2
0,0100	75	0,0100	±0

b) Wenn größere Mengen (bis zur 10000fachen Menge, vgl. Tabelle 4 b) Zink vorhanden sind, wird das Zink vor der Nickelbestimmung aus H_2SO_4 mineralischer Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Bei dieser verhältnismäßig hohen Säurekonzentration wird Zink u. U. unvollständig gefällt; dies stört jedoch die Nickelbestimmung nicht. Andererseits ist ein Mitfallen des Nickels unter diesen Bedingungen kaum zu befürchten. Nach $1/2$ h wird der Zinksulfidniederschlag filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure versetzt, eingedampft und gefällt.

3. Nickel neben Mangan.

a) Es darf bei der Nickelbestimmung etwa die 10fache Menge Mangan zugegen sein (vgl. Tab. 5 a); man muß nur

Tabelle 5 a. Nickel neben Mangan.

Gegeben		Gefunden	
mg Ni	mg Mn	mg Ni	Fehler %
0,0450	0,075	0,0450	±0
0,0450	0,150	0,0455	+1
0,0450	0,225	0,0450	±0
0,0450	0,300	0,0450	±0
0,0450	0,750	0,0468	+4
0,0450	1,500	0,0490	+9

Tabelle 5 b. Nickel neben Mangan.

Gegeben		Gefunden	
mg Ni	mg Mn	mg Ni	Fehler %
0,0450	15	0,0432	-4
0,0450	15	0,0430	-4,5
0,0450	30	0,0434	-3,5
0,0150	15	0,0146	-2,7
0,0150	15	0,0141	-6,0
0,0150	15	0,0141	-6,0

durch Zugabe von Natriumsulfit die Oxydation des Mangans durch den Luftsauerstoff in der ammoniakalischen Lösung verhindern. Es wird wie in Vorschrift I angegeben unter Zugabe von $2,5 \text{ cm}^3$ einer 10%igen Natriumsulfit-Lösung/50 cm^3 gearbeitet.

b) Bei Anwesenheit von größeren Mengen Mangan wird dieses mit Ammoniak und Brom oder Wasserstoffsperoxyd ausgefällt und umgefällt. Die Filtrate werden eingedampft und nach Vorschrift I weiterbehandelt (vgl. Tabelle 4 b).

4. Nickel neben Eisen oder Chrom. Die dreiwertigen Kationen üben einen stärkeren Einfluß auf die kolloiden Nickellösungen aus als die zweiwertigen. Eisen darf höchstens in der gleichen Menge (vgl. Tabelle 6), Chrom höchstens in $1/10$ der Nickelmenge vorhanden sein. Sind diese Elemente dennoch in größeren Mengen vorhanden, so müssen sie mit der Acetatmethode oder mit Ammoniak abgetrennt werden. Wenn diese Abtrennung nicht ganz quantitativ war, schaden geringe Verunreinigungen an Eisen und Chrom nicht.

Tabelle 6. Nickel neben Eisen.

Gegeben		Gefunden	
mg Ni	mg Fe	mg Ni	Fehler %
0,0450	0,015	0,0445	-1,1
0,0450	0,030	0,0450	±0
0,0450	0,045	0,0455	+1,1
0,0450	0,060	0,0461	+2,5
0,0450	0,090	0,0467	+4,0

5. Nickel neben Kobalt, Zink und Mangan. Tab. 7 zeigt einige Versuche, Nickel neben mehreren von den besprochenen Metallen zu bestimmen, wobei die im vorstehenden beschriebenen Vorsichtsmaßregeln berücksichtigt wurden. Die Tabelle stellt ungefähr die Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode dar.

Tabelle 7. Nickel neben Kobalt, Zink und Mangan.

Gegeben		Gefunden			
mg Ni	mg Co	mg Zn	mg Mn	mg Ni	Fehler %
0,0450	0,045	0,045	0,045	0,0450	±0
0,0450	0,300	0,045	0,045	0,0453	+0,7
0,0450	0,045	0,045	0,450	0,0445	-1,1
0,0450	0,045	—	0,045	0,0452	+0,5
0,0450	0,300	—	0,450	0,0447	-0,7
0,0450	0,045	0,450	—	0,0455	+1,1
0,0450	0,300	0,450	—	0,0453	+0,7
0,0450	—	0,045	0,045	0,0455	+1,1
0,0450	—	—	0,450	0,0452	+0,5
0,0450	—	0,450	—	0,0452	+0,5

C. Bestimmung von Kupfer und Cadmium.

1. Kupfer als Ferrocyanid.

Diese Methode ist etwa 50mal so empfindlich wie die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mit Hilfe des Ammoniakkomplexes. Sie ist bereits seit langem als halbquantitative Bestimmung des Kupfers vor allem in Lebensmitteln bekannt¹⁶⁾. Besonders störend war bisher, daß schon ein geringer Überschuß von Kaliumferrocyanid die kolloiden Lösungen ausflockte. Eine wesentliche Verbesserung bringt eine kürzlich erschienene Arbeit von Brenner¹⁶⁾ über die Bestimmung des Kupfers in Rein-aluminium. Brenner bestimmt das Kupfer in 0,2%iger Gummi-arabicum-Lösung, muß jedoch ebenfalls die Ausflockung des Kupferferrocyanids bei großen Salzgehalten berücksichtigen.

Wir arbeiteten auch hier mit einem Gelatinezusatz, der in diesem Fall aber etwas höher gewählt werden mußte. Tabelle 8 zeigt, daß man erst bei Zusatz von etwa 10 cm^3 1%iger Gelatine auf 50 cm^3 Gesamtlösung reproduzierbare Werte erhält.

Tabelle 8. Einfluß der Gelatinemenge auf kolloide Kupferferrocyanidlösungen.

0,5 mg Cu/50 cm ³ und n cm ³ 1%ige Gelatine.					
n cm ³ Gelatine	15	10	5	2,5	1
k	0,120	0,120	0,121	0,118	0,187

¹⁶⁾ Vgl. Lunge-Berl.: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Bd., 8. Aufl.

¹⁶⁾ A. Brenner, Chemiker-Ztg. 60, 957 [1936].

Ein verhältnismäßig großer Zusatz von Ammoniumacetat macht die Extinktion der Lösungen von den sich aus der Analyse ergebenden Schwankungen der Begleitsalze unabhängig. Er ermöglicht ferner die Bestimmung des Kupfers neben Blei, das, ohne abgetrennt zu werden, bis zur 1000fachen Menge vorliegen darf. Der mittlere Fehler der Einzelmessung aus 5 Messungen ist auch hier etwa $\pm 0,5\%$.

2. Cadmium als Sulfid.

Die Bestimmung der Metalle als Sulfide ist wohl die am weitesten verbreitete Verwendung von kolloiden Lösungen in der Colorimetrie. Die Methoden geben jedoch, wie Tab. 9 für das Cadmiumsulfid zeigt, Fehler von vielen Prozenten, wenn sie ohne Schutzkolloid durchgeführt werden. Wir fällten das Cadmiumsulfid bei Anwesenheit von

Tabelle 9. Extinktionskoeffizienten von Cadmiumsulfidsolen ohne Gelatinezusatz.

k nach 15 min	0,175	0,167	0,166	0,174
k nach 4 h	0,198	0,181	0,185	0,248

Tabelle 10. Einfluß der Gelatinemenge auf kolloide Cadmiumsulfidlösungen.

1 mg Cadmium/50 cm³ und n cm³ 1%ige Gelatine.

n cm ³ Gelatine	k nach 15 min	k nach 24 h
0	0,190	...
0,25	0,158	0,159
0,50	0,159	0,159
1,00	0,160	0,160
2,50	0,160	0,161
5,0	0,160	0,160

Gelatine in cyankalischer Lösung und erhielten auch hier als mittleren Fehler der Einzelmessung von 5 Messungen etwa $\pm 0,6\%$. Tabelle 10 zeigt, daß geringe Gelatinemengen genügen, um eine gute Reproduzierbarkeit und Stabilität der Lösungen zu erhalten.

Der Schutzkolloidzusatz ermöglicht ferner Cadmium bei Anwesenheit von Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt mit gleicher Genauigkeit zu bestimmen. Es konnte Cadmium ohne vorhergehende Abtrennung neben der 10fachen Menge Kupfer oder Kobalt, der 100fachen Menge Nickel und der 1000fachen Menge Zink bestimmt werden. In Anbetracht der nur schwierig durchzuführenden Cadmium-Zink-Trennung wird vor allem die Bestimmung von Cadmium neben Zink von Wichtigkeit sein. Eine ausführliche Beschreibung der unter C angeführten Methoden erscheint demnächst an anderer Stelle.

Schlußbemerkung.

Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß man kolloide Lösungen in sehr viel stärkerem Maß, als das bisher geschehen ist, für colorimetrische Bestimmungen verwenden kann. Von entscheidender Wichtigkeit ist jedoch, daß den kolloiden Lösungen ein gutes Schutzkolloid zugesetzt wird. Für diesen Zweck hat sich nach unseren bisherigen Erfahrungen vor allem Gelatine bewährt, an deren Reinheit jedoch sehr hohe Ansprüche gestellt werden müssen. Man wird unter Benutzung von Gelatine wahrscheinlich die Genauigkeit von bereits bekannten Methoden in vielen Fällen wesentlich steigern und auch neue Arbeitsweisen entwickeln können. Bei Verwendung eines modernen optischen Gerätes sind diese colorimetrischen Methoden anderen Bestimmungen kleiner Mengen durchaus gleichwertig. [A. 28.]

Über die chemische Zusammensetzung mittelalterlicher Ziegelglasuren

Von Dr. W. GANZENMÜLLER.

Oberstudiendirektor a. D., Ettlingen, Baden

Eingeg. 7. Dezember 1936

Zu den schönsten und interessantesten Erzeugnissen der mittelalterlichen Keramik gehören unstreitig die farbigen Fliesen, die zu Boden- und Wandbelag verwendet wurden. Während sie aber bei den Kunsthistorikern und Sammlern längst die gebührende Beachtung gefunden haben, hat man sich vom Standpunkt der chemischen Technologie aus noch kaum mit ihnen befaßt. Selbst eine so eingehende Darstellung wie *Forsters Geschichte der europäischen Fliesenkeramik* (1901) macht zwar genauere Angaben über die Herstellungsart, aber nur wenige Andeutungen über die chemische Zusammensetzung der Glasuren.

Diese Lücke unsrer Kenntnisse ist um so bedauerlicher, als die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der mittelalterlichen Ziegelglasuren nicht nur einen wichtigen Beitrag zu der neuerdings von verschiedensten Seiten in Angriff genommenen Geschichte der mittelalterlichen Technik bilden, sondern auch auf die Frage der Abhängigkeit oder Selbständigkeit der keramischen Technik der verschiedenen Länder und Völker neues Licht werfen würde. Wieweit die heutige Technik Nutzen aus solchen Kenntnissen ziehen kann, das zu beurteilen muß natürlich dem Praktiker überlassen bleiben. Daß bis jetzt in dieser Richtung noch so wenig geschehen ist, hat seinen Grund einmal darin, daß die Sammler ihre wertvollen Stücke nur höchst ungern zum Zweck einer chemischen Untersuchung

opfern, anderseits darin, daß mittelalterliche Anweisungen zur Herstellung von Ziegelglasuren noch kaum veröffentlicht worden sind¹⁾.

Im folgenden soll nun zum ersten Male aus einer deutschen Handschrift eine Reihe von Anweisungen zur Herstellung farbiger Glasuren veröffentlicht werden. Sie finden sich in der Hs. 673 fol. der Münchener Universitätsbibliothek, einem Sammelband des 15. Jahrhunderts, der alchemistische Abhandlungen enthält. Im Anschluß an den Traktat „De lapide occulto“, der lateinisch geschrieben ist, aber einige niederdeutsche Stellen und Personennamen enthält, folgen von der Hand desselben Schreibers, eingeleitet durch die Worte: „Sequitur modus magistri Eligii ad colorandum lapides seu lateres pro pavimentis domorum“ sieben Rezepte zur Herstellung farbiger Glasuren.

Leider sind die Namen der zu verwendenden Stoffe fast alle in Geheimschrift wiedergegeben. Diese gilt es zunächst zu entziffern (siehe Abb. 1).

¹⁾ H. Ritter, J. Ruska, F. Sarre, R. Winderlich, Orientalische Steinbücher und persische Fayencetechnik (Istambuler Mitt. des arch. Instituts des Deutschen Reiches, Heft 3, Istanbul 1935, zu beziehen durch das dtsc. arch. Institut Istanbul, Taksim, Sir Selvi 100) behandeln eingehend eine aus dem Jahre 1301 stammende Beschreibung der persischen Fayencetechnik.