

1. Die Oberfläche der Ruße kann bei gleicher Kraftentfaltung, rein geometrisch betrachtet, verschieden groß sein.
2. Der Wirkungsbereich der Oberfläche (ihre Reichweite, in den Abbildungen das punktiert abgegrenzte Gebiet) kann sich in den Rußen verschieden stark auswirken<sup>9).</sup>

Durch Messung der Benetzungswärmen, Zerreißfestigkeiten u. dgl. kann man beide Einflüsse nicht unterscheiden, da gesteigerte Aktivität sowohl auf vergrößerte Oberfläche als auch verstärkte Kraftentfaltung zurückgeführt werden kann. Hier helfen wahrscheinlich elektronenmikroskopische Untersuchungen weiter; in der Tat konnten Th. Schoon u. H. W. Koch<sup>10)</sup> bereits die Bedeutung der Trachtausbildung von Rußteilchen für ihre Aktivität feststellen. Weitere Forschung in dieser Richtung wird die Klärung dieser Fragen näherbringen.

### Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurde eine anschauliche Deutung der Wirkung von Ruß auf Kautschuk gegeben, welche mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmt. Dies geschah an Hand von Volumen/Temperatur-Kurven, aus deren Verlauf auf eine

<sup>9)</sup> Als 3. Grund wäre der Einfluß von niedrig- oder höhernukleären Stoffen bei der Herstellung technischer Ruße zu beachten. <sup>10)</sup> Kautschuk 17, 1 [1941].

sog. „Benetzungstemperatur“ geschlossen wurde, d. h. einen Temperaturbereich, in dem die Kohäsionskraft der Mikro- oder Makromoleküle der Flüssigkeit und die elastische Bindungskraft der aktiven Oberfläche gleiche Größenordnung erreichen. Die Benetzungstemperatur liegt stets oberhalb der Einfrier-temperatur. Da die Einfrier-temperatur bei kautschukartigen Hochpolymeren weit unterhalb der Gebrauchstemperatur liegt, ist Ruß nur in diesen Stoffen bei Zimmertemperatur wirksam. In Glyptalen, Bakeliten, Polystyrolen, Polyvinylchloriden, Cellulose- und Polyacrylderivaten, Harnstoffharzen usw. ist deswegen Benetzung nicht mehr möglich.

Weiterhin wird die Eigenschaftsverbesserung durch Rußzusatz gedeutet und die Unwirksamkeit von Ruß in äußerlich weichgemachten Makromolekülen auf den Wettbewerb der Oberfläche und der polaren Gruppen des Makromoleküls um die Weichmachermikromoleküle zurückgeführt. Darüber hinaus ließ sich eine einfache Prüfmethode für die Aktivitätsunterschiede der einzelnen Ruße entwickeln, über die später berichtet werden wird.

Herrn Prof. Dr. P. A. Thießen danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Eingeg. 21. August 1941. [A. 76.]

## Einheitliche Gestaltung indirekter Analysen nach typischen Grundformen

Von Dr. PAUL FUCHS, Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig

Staatl. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Tierernährung, Leipzig-Möckern

### A. Allgemeines und Zielsetzung.

Den Begriff „indirekte Analyse“ verbindet man für gewöhnlich nur mit dem Gedanken an einige besondere Verfahren zur gewichtsnäbigen Bestimmung von Gemischen aus zwei Halogensalzen, Sulfaten, Carbonaten u. ä., die in chemischen Tabellenwerken<sup>1)</sup> seit langem eine erste sichtende Zusammenstellung erfahren haben. Indessen beschränkt sich die indirekte Analyse keineswegs auf diese wenigen klassischen Fälle, sondern findet in der angewandten Chemie hauptsächlich für gänzlich andersartige Gemische (vorwiegend organischer Art) eine erstaunlich vielseitige Anwendung. So ziehen die allgemeine anorganische und organische Technik, die Industrie der Fette und Öle, der Lösungsmittel, die Zuckerindustrie, die Färberei, die Seifenindustrie, oder von den biologisch orientierten Gebieten die physiologische Chemie, die Gärungstechnik, die Agrarchemie, die Lebensmittelchemie und andere Zweige indirekte Analysenverfahren in den verschiedensten Ausführungsformen mit Erfolg zu ihren Forschungsarbeiten, zur Betriebskontrolle, für Handelszwecke nsw. heran.

Trotz dieser Unentbehrlichkeit aber waren bis in die jüngste Zeit sowohl die theoretische Behandlung als auch die praktische Gestaltung der einzelnen in Frage kommenden Verfahren durchaus unbefriedigend, weil deren weite Zerstreuung und Verschiedenartigkeit der Erkennung ihres gemeinsamen Wesens als Sonderfälle der allgemeinen indirekten Analyse hindernd im Wege standen, und daher jedes von ihnen nach besonderen, eigens dafür angestellten und oft unnötig komplizierten Überlegungen behandelt wurde. Zu dieser Willkür trat noch eine grundsätzliche methodische Unvollkommenheit, von der weiter unten die Rede sein wird. Da, wo in seltenen Fällen schon Versuche gemacht worden sind, diesen Zustand durch Auffindung einer allgemeiner gültigen Behandlungsweise zu beseitigen<sup>2-5, 8)</sup>, blieben diese in Anfängen stehen. Die indirekte Analyse läßt sich, wie Vf. dann in einer Reihe von Arbeiten der letzten Zeit dargelegt hat, von noch wesentlich einheitlicheren und einfacheren Gesichtspunkten aus behandeln<sup>6, 7, 9)</sup>, jedoch war bisher noch nicht das letzte Ziel erreicht worden: eine allgemeingültige Formulierung von einfachstem Inhalt und zugleich von solcher Anschaulichkeit, daß alle indirekten Analysen auf einheitlicher

Grundlage leicht geplant und durchgeführt werden können, und daß außerdem die Resultate, die Gewichtsmengen der gesuchten Komponenten der Gemische, stets unmittelbar aus den beobachteten Meßdaten sich ergeben, ohne Zwischen- oder Umrechnungen, wie sie bisher meist nötig waren.

Die Darstellung eines solcherart vervollkommenen geschlossenen Systems der indirekten Analyse ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.

### B. Definition, Grundlagen und formale Festsetzungen.

Das Anwendungsgebiet der indirekten Analyse umfaßt Gemische von chemisch sich sehr ähnlich verhaltenden Komponenten; ihr Wesen besteht bekanntlich darin, daß die Einzelmengen der gesuchten Komponenten ohne die hier schwierige Trennung aus den Ergebnissen geeigneter, gemeinsam mit ihnen vorgenommener Operationen berechnet werden. Eine erschöpfende Definition der indirekten Methodik ist bisher nicht gegeben worden; i. allg. brauchbar dürfte die folgende sein.

*Definition: „Eine indirekte Analyse liegt vor, wenn an einem Gemisch von  $n$  qualitativ bekannten Komponenten  $n$  chemische oder physikalische voneinander unabhängige Bestimmungen vorgenommen werden, derart, daß bei jeder von ihnen mindestens 2 Komponenten in Wirkung treten und jede Komponente mindestens an einer der vorgenommenen Operationen teilnimmt, worauf aus der Gesamtheit der mittels der Messungsergebnisse aufzustellenden  $n$  Bestimmungsgleichungen die gesuchten Einzelmengen der Komponenten als deren Wurzeln gefunden werden.“*

Kennzeichnend für das Wesen indirekter Analysen ist also die Tatsache, daß durch jede der chemischen oder physikalischen Messungen eine Summe von Komponenten erfaßt wird. Die Art der gemessenen Eigenschaften unterliegt theoretisch keiner Beschränkung, von praktischer Brauchbarkeit jedoch sind nur solche Eigenschaften, in denen die einzelnen Komponenten genügend starke relative Unterschiede aufweisen und die sehr genau gemessen werden können. Je größer diese Unterschiedlichkeit ist, um so genauer sind indirekte Analysen ausführbar.

Die summarisch zur Messung gelangenden Eigenschaften können sein

#### a) bei chemischen Operationen:

Gewichte von chemischen Umwandlungsprodukten; Sättigungsvermögen für Säuren oder Basen, Oxydations- oder Reduktionsvermögen, Fällungsvermögen, Additionsvermögen für Halogene, die letzten vier ausgedrückt in Volumeneinheiten ( $\text{cm}^3$ ) der für die chemische Messung

<sup>1)</sup> Küster-Thiel: Logarithm. Rechentafeln f. Chemiker; Chemiker-Taschenbuch.

<sup>2)</sup> J. Fugesy Virgil: Die indirekt. Methoden d. analyt. Chemie. 1911.

<sup>3)</sup> I. Koppel: Chemiker-Kalender 1928, Teil I, S. 17.

<sup>4)</sup> O. Liesche, diese Ztschr. 41, 1156 [1928]; 42, 1109 [1929].

<sup>5)</sup> O. Liesche: Rechenverfahren u. Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chemie. 1932 S. 109.

<sup>6)</sup> P. Fuchs, Systematische indirekte Analyse, Z. analyt. Chem. 79, 417 [1930].

<sup>7)</sup> P. Fuchs, „Die indir. Maßanalyse in d. organ.-techn. Chemie“, Chem. Fabrik 7, 430 [1934].

<sup>8)</sup> E. Kahane: Remarques sur l'analyse indirekte, Paris 1934.

<sup>9)</sup> P. Fuchs, Systematische indirekte Analyse II, Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse, Z. analyt. Chem. 121, 305 [1941].

gebrauchten Titrierlösung; ferner Gasvolumina, ursprünglich vorhandene oder entwickelte, u. a,

b) bei physikalischen Messungen:

optische Drehung, Lichtbrechung, Verbrennungswärme oder andere calorische Effekte, ausgedrückt in theoretischen Einheiten oder in Einheiten besonderer Apparateteilungen, ferner Verteilungsfähigkeit zwischen zwei Lösungsmitteln und die ihr verwandte Verdampfungsfähigkeit aus einem Lösungsmittel, beide gemessen in Gewichtseinheiten oder in  $\text{cm}^3$  Titrierlösung.

Das grundsätzlich Unbefriedigende der bisherigen Behandlungsweise war nun, daß die Unbekannten der Berechnungsgleichungen da, wo die Summe der gesuchten Komponenten oder von Umwandlungsprodukten derselben direkt gewogen werden kann, die Anzahl Gewichtseinheiten (also die Mengen) der gesuchten Komponenten selbst, in solchen Fällen aber, wo die direkte Wägung nicht möglich ist, Einheiten anderer, diesen proportionaler Größen darstellten, z. B. Grad optische Drehung, Kubikzentimeter Titrierlösung u. a. Diese Uneinheitlichkeit bedeutete eine Erschwerung der indirekten Methodik i. allg. und machte im gegebenen Falle besondere Umrechnungen der Ergebnisse in die gesuchten Gewichtsmengen nötig. Im Sinne der eingangs erhobenen Forderung nach vollständiger Einheitlichkeit muß die Bedeutung der Unbekannten streng auf diejenige von absoluten (oder prozentualen) Gewichtsmengen der fraglichen Komponenten beschränkt werden. Dann können diese auch in solchen Fällen, in denen ihre Summe nicht direkt zur Wägung gebracht werden kann (unreine Gemische, Lösungen, der Wägung überhaupt unzugängliche Gemische) direkt und in einfacher Weise gefunden werden.

In den nachstehenden allgemeinen Formeln bezeichnen also die Unbekannten  $x, y, z \dots$  stets die absoluten Mengen (Gramm) der gesuchten Komponenten  $X, Y, Z \dots$ , vom Gesamtgewicht  $g_1$  Gramm und den Molekulargewichten  $M_x, M_y, M_z \dots$ ;  $g_2$  und  $M_x', M_y', M_z' \dots$  sowie  $g_3$  und  $M_x'', M_y'', M_z'' \dots$  usw. bedeuten die Gesamtgewichte und die Molekulargewichte von durch (verschiedenartige) chemische Umwandlungen aus den ursprünglichen Komponenten entstehenden neuen Stoffen. Werden maßanalytische Bestimmungen ausgeführt, so sind  $A_x, A_y, A_z \dots$  bzw.  $A_x', A_y', A_z' \dots$  oder  $A_x'', A_y'', A_z'' \dots$  usw. die verschiedenen Titrationen entsprechenden Millilavgewichte (bzw. bei anderen als normalen Titrierlösungen die betreffenden Werte);  $N_1, N_2, N_3 \dots$  sind die auf gleiche Einwaage der Gemische bezogenen entsprechend verbrauchten Volumina ( $\text{cm}^3$ ) Titrierlösung.

### C. Die typischen Grundformen der indirekten Analyse.

Jede indirekte Analyse eines Gemisches von  $n$  Komponenten läßt sich darstellen durch das System von  $n$  Gleichungen

$$\begin{aligned} x \cdot k_{11} + y \cdot k_{12} + z \cdot k_{13} + \dots &= R_1 \\ x \cdot k_{21} + y \cdot k_{22} + z \cdot k_{23} + \dots &= R_2 \\ x \cdot k_{31} + y \cdot k_{32} + z \cdot k_{33} + \dots &= R_3 \\ \vdots \\ x \cdot k_{n1} + y \cdot k_{n2} + z \cdot k_{n3} + \dots &= R_n, \end{aligned}$$

in dem  $R_n$  die Ergebnisse der einzelnen chemischen oder physikalischen summarischen Messungen bedeuten. Die Größen  $k_{11} \dots k_{nn}$  sind die entsprechenden Umrechnungs- oder Proportionalitätsfaktoren, die man bisher lediglich in der rein rechnerischen Bedeutung als Verhältniszahlen zwischen zwei Größen in die Betrachtungen einbezog, weil bei der oben erwähnten Uneinheitlichkeit der Behandlungsweise indirekter Analysen nichts anderes möglich war. Auf Grund der hier getroffenen Festsetzung, daß  $x, y, z \dots$  grundsätzlich die absoluten Mengen der gesuchten Komponenten bedeuten sollen, kann ihnen aber ein anschaulicher, für jede Messung charakteristischer Inhalt gegeben werden: die Proportionalitätsfaktoren sind zu deuten als die jeweils 1 g der gesuchten Komponenten entsprechende Anzahl von Einheiten (Gramm Umwandlungsprodukt, Kubikzentimeter Titrierlösung, Grad optische Drehung usw.) der zugehörigen gemessenen Eigenschaft. Man muß sich diese allgemein gültige, anschauliche Deutung der Faktoren vor Augen halten, um ein wertvolles Leitprinzip sowohl für die theoretische Entwicklung als auch für die praktische Handhabung indirekter Analysen zu besitzen. Nähere Einzelheiten bei der Behandlung der Spezialfälle.

Diese inhaltlich über die bisher versuchten hinausgehende Formulierung ermöglicht die letzte Vereinfachung und Vereinheitlichung der indirekten Analyse, so daß nunmehr alle Fälle, unabhängig davon, auf welchem speziellen analytischen Wege sie ausgeführt werden, in der gleichen einfachen Weise behandelt werden können.

Aus der Fülle der indirekt-analytischen (nur zu einem Bruchteil in den genannten Arbeiten<sup>6, 7, 9</sup> beschriebenen oder angedeuteten) Möglichkeiten zeichnet sich nun eine begrenzte Anzahl bestimmter Grundformen ab, deren Kenntnis eine klare und einfache Übersicht über das Gesamtgebiet und damit eine wesentliche Erleichterung des praktischen Vorgehens gestattet.

Als typische Grundformen indirekter Analyseverfahren treten auf

1. die indirekte einfache Gewichtsanalyse,
2. die indirekte einfache Maßanalyse,
3. die indirekte kombinierte Analyse,
4. die indirekte Mehrfach-Maßanalyse,
5. die indirekte Mehrfach-Gewichtsanalyse,
6. die indirekte mehrfach kombinierte Analyse.

An Stelle einer gewichtsmäßig-chemischen oder maßanalytischen Bestimmung kann eine physikalische Messung treten. Die Verfahren 1—3 beziehen sich auf 2komponentige, die Verfahren 4—6 auf 2- oder mehrkomponentige Gemische. Da für praktische Anwendungen nur 2 oder 3 Komponenten in Frage kommen, sollen die obigen Faktoren  $k_{11} \dots k_{nn}$  anschaulicher durch verschiedene einfache Buchstaben ersetzt werden.

#### I. Zweikomponentige Gemische.

Das allgemeine System der Bestimmungsgleichungen geht hier über in

$$\begin{aligned} x \cdot k &+ y \cdot 1 = R_1 \\ x \cdot m &+ y \cdot n = R_2 \end{aligned}$$

und hat für  $x$  und  $y$  die Lösungen

$$x = \frac{n}{kn - lm} R_1 - \frac{1}{kn - lm} R_2 \quad (1)$$

$$y = \frac{k}{kn - lm} R_2 - \frac{m}{kn - lm} R_1 \quad (2)$$

Die mit  $R_1$  und  $R_2$  verbundenen Ausdrücke sind reine Zahlen und stellen für jede spezielle indirekte Analyse charakteristische Faktoren dar, die aus den speziellen Gleichungen leicht ein für allemaal berechenbar sind. Je kleinere Werte sie besitzen, um so weniger ungünstig beeinflussen die Bestimmungsfehler das Analysenergebnis.

Anwendungen. Die nunmehr im einzelnen zu bspredenden Grundformen unterscheiden sich durch den Grad, in welchem die Summe der gesuchten Komponenten der analytischen Behandlung zugänglich ist. Betr. analytischer Einzelheiten, deren Behandlung nicht Aufgabe der vorliegenden Ausführungen ist, sei auf die genannten Arbeiten verwiesen, darunter insbes.<sup>6, 7, 9</sup>.

##### a) Reine Gemische.

Das Gemisch der beiden zu bestimmenden Komponenten liegt in reiner Form vor, so daß sein Gewicht  $g_1$  direkt feststellbar ist (oder nur mit solchen Stoffen in bekannter Menge verunreinigt, die sich an den vorzunehmenden Operationen nicht beteiligen). Man braucht in diesen Fällen nur eine der 2 Komponenten aus ihrer Gleichung zu berechnen, die andere ergibt sich als Ergänzung zu  $g_1$ . Zur deutlichen Kennzeichnung sollen nunmehr für die Proportionalitätsfaktoren bei gewichtsmäßigen chemischen Umwandlungen lateinische, bei maßanalytischen oder anderen, z. B. rein physikalischen, Bestimmungen griechische Buchstaben verwendet werden.

##### 1. Die indirekte einfache Gewichtsanalyse.

Verfahren:  $g_1$  Gramm Gemisch werden in  $g_2$  Gramm eines anderen Gemisches umgewandelt. Da die 1. Wägung mit den gesuchten Komponenten selbst ausgeführt wird, sind die Proportionalitätsfaktoren hier  $k = 1, l = 1$ ; ferner ist  $m = \frac{M_x'}{rM_x}, n = \frac{M_y'}{sM_y}$ .  $m$  und  $n$  sind zu deuten als die aus 1 g  $X$  bzw.  $Y$  entstehenden Gewichtsmengen der Umwandlungsprodukte, durch die Faktoren  $r$  und  $s$  werden die Äquivalenzverhältnisse berücksichtigt.

Die Bestimmungsgleichungen lauten daher

$$\begin{aligned} x + y &= g_1 \\ xm + yn &= g_2 \end{aligned}$$

und es ergeben sich die Mengen der Komponenten aus (1) und (2) zu

$$x = \frac{n}{n-m} g_1 - \frac{1}{n-m} g_2 \text{ Gramm} \quad (3)$$

$$y = \frac{1}{n-m} g_2 - \frac{n}{n-m} g_1 \text{ Gramm} \quad (4)$$

Das Anwendungsgebiet für diese Grundform sind die eingangs erwähnten klassischen Fälle von Gemischen aus Alkali- oder Silberhalogeniden, Sulfaten, Carbonaten; ferner Metallsalzgemische organischer Säuren, die durch Veraschen in Carbonate oder durch Abrauchen mit nichtflüchtigen anorganischen Säuren in deren Salze verwandelt werden können, u. a. Eine Zusammenstellung zahlreicher charakteristischer Faktoren für derartige Analysen siehe <sup>6)</sup>, S. 422 und 442—448. Sehr wichtig für Analysen dieser Gruppe a, sowohl von der Grundform 1 als auch von der folgenden Grundform 2, ist es, daß das Ausgangsgemisch tatsächlich in reinster Form vorliegt. Nichtberücksichtigung in Wahrheit vorhandener Verunreinigungen ist eine häufige Quelle unzulänglicher Ergebnisse. In einem derartigen Beispiel <sup>10)</sup> weisen alle Einwaagen  $g_i$  infolge von Verunreinigungen durch die chemische Vorbehandlung einen konstanten Fehler von etwa +4 mg auf, durch dessen Berücksichtigung sich die Ergebnisse z. T. beträchtlich verbessern lassen.

## 2. Die indirekte einfache Maßanalyse.

Verfahren: Anstatt mit den Komponenten vom Gesamtgewicht  $g_1$  eine gewichtsmäßige chemische Umwandlung vorzunehmen, werden sie gemeinsam titriert. Ist das dafür verbrauchte Volumen Titrierlösung, auf Normal- (bzw.  $\text{N}_1$ —) Konzentration berechnet,  $= N_1 \text{ cm}^3$ , so lauten die typischen, den einfachsten Weg der Berechnung ermöglichen Bestimmungsgleichungen

$$x + y = g_1, \\ x\delta + y\epsilon = N_1$$

da die Proportionalitätsfaktoren  $k$  und 1 wieder  $= 1$  sind; ferner ist  $\delta = \frac{1}{A_x}$ ,  $\epsilon = \frac{1}{A_y}$  (vgl. <sup>6)</sup>, S. 424 u. 425).  $\delta$  und  $\epsilon$  bedeuten die 1 Gramm X bzw. Y entsprechenden Kubikzentimeter Normal- (bzw.  $\text{N}_1$ —)Lösung usw. Für die Werte x und y ergibt sich nach (1) und (2)

$$x = \frac{\epsilon}{\epsilon - \delta} g_1 - \frac{1}{\epsilon - \delta} N_1 \quad (5)$$

$$y = \frac{1}{\epsilon - \delta} N_1 - \frac{\delta}{\epsilon - \delta} g_1 \quad (6)$$

Anwendungen wie bei 1, ferner für Gemische wie Essigsäure + Essigsäureanhydrid,  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , Methylalkohol + Äthylalkohol u. a. Zusammenstellung charakteristischer Faktoren siehe <sup>6)</sup> a. a. O.

### b) Unreine Gemische.

Häufiger als mit reinen hat man in der Praxis mit unreinen Gemischen zu tun. Die Verunreinigungen (unbekannter Menge) müssen so beschaffen sein, daß sie an den vorzunehmenden Operationen und Messungen nicht teilnehmen.

## 3. Die kombinierte indirekte Analyse.

Das Gewicht  $g_1$  der gesuchten Komponenten ist nicht feststellbar.

Verfahren: 1. Bestimmung. Die Komponenten werden gemeinsam in chemisch umgewandelter Form rein abgeschieden (z. B. durch Fällung aus unreiner Lösung) und in dieser Form gewogen ( $g_2$ ).

2. Bestimmung. Die ursprüngliche Substanz wird titriert ( $N_1$ , auf gleiche Einwaage wie die 1. Bestimmung bezogen).

Die typischen Gleichungen lauten hier

$$x \cdot k + y \cdot 1 = g_2 \\ x \cdot \delta + y \cdot \epsilon = N_1$$

Es sind  $k = \frac{M_x}{rM_x}$ ,  $1 = \frac{M_y}{sM_y}$ ;  $\delta = \frac{1}{A_x}$ ,  $\epsilon = \frac{1}{A_y}$ , mit den aus den obigen Darlegungen folgenden Bedeutungen, und es ergeben sich die Gewichtsmengen der gesuchten Stoffe nach (1) und (2) zu

$$x = \frac{\epsilon}{k\epsilon - 1\delta} g_2 - \frac{1}{k\epsilon - 1\delta} N_1 \text{ Gramm}, \quad (7)$$

$$y = \frac{k}{k\epsilon - 1\delta} N_1 - \frac{\delta}{k\epsilon - 1\delta} g_2 \text{ Gramm}. \quad (8)$$

<sup>10)</sup> E. Koch, diese Ztschr. **22**, 1442 [1909].

An einem Beispiel aus der Praxis soll der durch dieses Verfahren gegenüber früheren Methoden bewirkte Fortschritt gezeigt werden. K. Windisch <sup>11)</sup> hat die Bestimmung von Essigsäure und Buttersäure in Edelbranntweinen ausgeführt, indem er das abdestillierte Gemisch beider Säuren mit Barytlauge titrierte, das nach Abdampfen der Lösung und Trocknen erhaltenen Ba-Salz-Gemisch wog und dessen Ba-Gehalt bestimmte. Durch eine besondere, unständliche Rechnung erhielt er dann mit Hilfe des letzteren die ursprünglichen Mengen beider Säuren. Nach den obigen Entwicklungen ist die Bestimmung des Ba-Gehaltes der Salze überflüssig; darüber hinaus kann auf die Anwendung von Barytlauge überhaupt verzichtet werden, die Analyse geschieht viel einfacher durch Titration mit üblicher (reiner!)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wägung des entstehenden Na-Salz-Gemisches, worauf man die Säuremengen nach den sehr einfachen Formeln

$$\text{Essigsäure} = 0,02357 \text{ N}_1 - 2,142 \text{ g}_2 \text{ Gramm}, \\ \text{Buttersäure} = 3,142 \text{ g}_2 - 0,02577 \text{ N}_1 \text{ Gramm}$$

findet. Weitere Fälle, in denen sich bekanntgewordene Analysenverfahren in ähnlicher Weise vereinfachen lassen, siehe <sup>6)</sup>, S. 433 u. 434.

Zu den Grundformen 2 und 3 gehören auch solche indirekten Verfahren, bei welchen neben einer Gewichtsbestimmung an Stelle der Titration eine physikalische Messung ausgeführt wird, z. B. der optischen Drehung. Weiter unten wird auf „physikalische“ indirekte Analysen näher eingegangen werden. Hier sei nur bemerkt, daß durch Anwendung des Vorstehenden z. B. die Bestimmung von Glucose-Dextrin nach Lindel <sup>12)</sup> (durch Messung des C-Gehaltes und der optischen Drehung des außer Wasser nur noch Mineralstoffe enthaltenden Gemisches) vereinfacht direkt mit dem gewogenen  $\text{CO}_2$  berechnet werden kann, ohne dieses wie bisher erst in Kohlenhydrat umzurechnen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet des kombinierten Verfahrens ist die Bestimmung von 2 organischen Substanzen (in wässriger Lösung oder mit anderen nicht oxydierbaren Substanzen in nicht feststellbarer Menge verunreinigt) durch Oxydation mittels Chromschwefelsäure, wobei der  $\text{CrO}_3$ -Verbrauch titrimetrisch bestimmt wird ( $N_1$ ), und Wägung des bei der Verbrennung entstehenden  $\text{CO}_2$  ( $g_2$ ). Es wird dadurch der bisher übliche Umweg über die der verbrauchten Chromsäure entsprechende Gewichtsmenge  $O_2$  unnötig. Für 2 organische Säuren kommt u. U. ferner Fällung als Ba-Salze aus alkoholischer Lösung ( $g_2$ ), darauf Veraschung und Titration des entstandenen  $\text{BaCO}_3$  (das mit  $\text{BaO}$  vermischt sein kann) in Frage ( $N_2 = N_1$ ).

## 4. Die indirekte Mehrfach-Maßanalyse.

Bei anorganischen Gemischen sowohl als auch vor allem bei organischen kommt es häufig vor, daß sich weder  $g_1$  noch  $g_2$  bestimmen läßt, z. B. wegen Zersetzung der Komponenten beim Trocknen oder wegen störender Verunreinigungen, deren Gewicht nicht feststellbar ist. Auch die Fälle, daß an sich mögliche Gewichtsbestimmungen sich in der Praxis wegen zu langer Dauer verbieten, sind hier zu berücksichtigen. In solchen Fällen ist u. U. die indirekte Mehrfach-Maßanalyse (bei den hier zunächst betrachteten zweikomponentigen Gemischen: Doppel-Maßanalyse) mit Erfolg einzusetzen.

Die typischen Bestimmungsgleichungen für diese lauten

$$x \cdot \beta + y \cdot \gamma = N_1 \\ x \cdot \delta + y \cdot \epsilon = N_2$$

mit den Auflösungen:

$$x = \frac{\epsilon}{\beta\epsilon - \gamma\delta} N_1 - \frac{\gamma}{\beta\epsilon - \gamma\delta} N_2 \text{ Gramm} \quad (9)$$

$$y = \frac{\beta}{\beta\epsilon - \gamma\delta} N_2 - \frac{\delta}{\beta\epsilon - \gamma\delta} N_1 \text{ Gramm} \quad (10)$$

Es kommen hier zwei verschiedene Verfahrensweisen in Betracht.

1. Verfahren: Das Gemisch wird zwei verschiedenartigen Titrationen unterworfen, zwischen denen bestimmte chemische Beziehungen bestehen. In diesem Falle ist

$$\beta = \frac{1}{A_x}, \gamma = \frac{1}{A_y}; \delta = \frac{1}{A_x''}, \epsilon = \frac{1}{A_y''}. \text{ Alle 4 Werte sind also}$$

<sup>11)</sup> Z. Unters. Nahrungs- u. Genüßmittel **8**, 470 [1904].

<sup>12)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 91 [1901].

theoretisch berechenbar. Der Bereich dieses Verfahrens erstreckt sich auf Gemische anorganischer und organischer Säuren untereinander, von Säuren mit ihren sauren bzw. ihren Neutralsalzen, Gemische von Alkoholen u. a.

2. Verfahren: Es werden zwei gleichartige Titrationen ausgeführt, u. zw. die erste am ursprünglichen Gemisch, die zweite, nachdem dessen Zusammensetzung in definierter Weise geändert worden ist. Beim 2. Verfahren sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

α) Zwischen den Titrationen bestehen bestimmte chemische Beziehungen. Die Faktoren  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  sind daher wieder theoretisch berechenbar. Die Änderung der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches wird durch eine chemische Operation bewirkt. Hierher gehören Gemische verschiedener Ester eines mehrwertigen Alkohols mit gleicher Säure.

β) Zwischen den Titrationen bestehen keine chemischen Beziehungen, die Änderung der Zusammensetzung erfolgt durch eine physikalische Operation. An Stelle theoretischer Millivalgewichte  $A_x$ ,  $A_y$  usw. treten hier empirische Titer  $T_x$ ,  $T_y$  usw., die aus einem genau festgelegten Analysengang folgen. Die Proportionalitätsfaktoren  $1/T_x$ ,  $1/T_y$  usw. bedeuten hier die empirisch festgestellten Volumina Titrierlösung, welche je 1 g der reinen Komponenten bei den Titrationen entsprechen. Sie werden gefunden, indem man mit bekannten Mengen der reinen Komponenten den vorgeschriebenen Analysengang durchläuft (Modellversuch) und die verbrauchten Volumina Titrierlösung auf je 1 g Substanz umrechnet. Die Möglichkeit indirekter Analysen dieser Art beruht auf Unterschieden in geeigneten physikalischen Eigenschaften der Komponenten, z. B. der Flüchtigkeit, der Verteilungsfähigkeit zwischen zwei Lösungsmitteln u. a., auf Grund deren sich die Gemische durch Destillation, Ausschüttung u. a. fraktionieren und damit in ihrer Zusammensetzung vor der 2. Titration in definierter Weise verändern lassen. Die Fraktionierung wird demgemäß nur unvollständig durchgeführt.

Das bemerkenswerteste der hiergehörigen Analyseverfahren ist die *Duclaux*-Destillation zur Bestimmung wasserlöslicher flüchtiger Fettsäuren und anderer Stoffe, mit gewissen von ihr abgeleiteten Verfahren zur Untersuchung gärungchemischer Materialien, wie Gärfutter, säure- oder alkoholhaltiger Flüssigkeiten usw. Ausführliches über das Gesamtgebiet der indirekten Mehrfach-Maßanalyse mit zahlreichen Einzelbeispielen (auch für das **Ausschüttungsverfahren**) findet man, auf etwas anderer Grundlage behandelt, in „*Systematische indirekte Analyse II*“<sup>9</sup>.

Der eben behandelten Grundform gehören auch indirekte Verfahren an, bei denen an Stelle der beiden Titrationen zwei physikalische Bestimmungen ausgeführt werden, z. B. polarimetrische Messungen zur Bestimmung von zwei Zuckerarten nebeneinander in Gemischen, die durch optisch inaktive Stoffe in nicht feststellbarer Menge verunreinigt sind. Die Bestimmungsgleichungen lauten

$$\begin{aligned} x \cdot \beta + y \cdot \gamma &= x_1 \\ x \cdot \delta + y \cdot \varepsilon &= x_2. \end{aligned}$$

$x_1$  und  $x_2$  sind die gemessenen Gesamtdrehungen des Gemisches vor und nach der Inversion bzw. bei nicht invertierbaren Substanzen bei verschiedenen Wellenlängen. Die Faktoren  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  bedeuten hier die von je 1 g der reinen Komponenten, in je  $100 \text{ cm}^3$  gelöst, wirkten Drehungen ( $\alpha_x$ ), ( $\alpha_y$ ) und ( $\alpha_x'$ ), ( $\alpha_y'$ ) vor und nach der Inversion bzw. bei verschiedenen Wellenlängen (die Bezeichnungsweise ( $\alpha$ ) deutet auf die Proportionalität dieser Größen mit der betr. spezifischen Drehung [ $\alpha$ ] hin). Sie lassen sich bei bekannten spez. Drehungen der Komponenten leicht aus diesen berechnen; bei Verwendung des 2-dim-Rohres z. B. wird ( $\alpha$ ) = [ $\alpha$ ]/50. Andernfalls müssen die ( $\alpha$ )-Werte durch den praktischen Versuch genau bestimmt werden. Die Lösungen der obigen Gleichungen ergeben sich durch Ersatz von  $N_1$  und  $N_2$  in (9) und (10) durch  $x_1$  und  $x_2$ .

Nach dieser Arbeitsweise erhält man aus den abgelesenen Gesamtdrehungen  $x_1$  und  $x_2$  direkt die in  $100 \text{ cm}^3$  Lösung enthaltenen absoluten Zuckermengen, während bisher zunächst nur die auf diese entfallenden Teildrehungen und hieraus erst nach Umrechnung mittels der betreffenden Apparatefaktoren die entsprechenden Zuckermengen selbst erhalten wurden. Auf andere physikalisch ausgeführte Bestimmungen ist das Vorstehende sinngemäß anwendbar.

## 5. Die indirekte Mehrfach-Gewichtsanalyse.

In der vorangegangenen Gruppe war das Gemisch der gesuchten Komponenten zwar nicht zu wägen, aber es ließen sich die nötigen analytischen Bestimmungen wenigstens titrimetrisch oder durch andersartige Messungen an den Komponenten selbst ausführen. Es gibt darüber hinaus jedoch Fälle, in denen selbst dies nicht mehr möglich ist. Diese besonderen Fälle betreffen z. B. Substanzgemische, die Teile eines lebenden Organismus bilden und als solche der Feststellung ihres Gewichtes und einer äußeren analytischen Einwirkung überhaupt unzugänglich sind. Das hier zum Ziel führende Verfahren besteht in der Wägung geeigneter, bei den Lebensvorgängen entstehender und vom Organismus ausgeschiedener (oder verbrauchter) Umsetzungsprodukte (Reaktionsteilnehmer), bei der hier vorwiegend in Frage kommenden Verbrennung organischer Substanzen also des entstehenden  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder des verbrauchten  $\text{O}_2$ .

Die typischen Grundgleichungen für derartige Arbeitsweisen lauten

$$\begin{aligned} x \cdot k + y \cdot l &= g_2 \\ x \cdot m + y \cdot n &= g_3, \end{aligned}$$

die allgemeinen Lösungen

$$x = \frac{n}{kn - lm} g_2 - \frac{1}{kn - lm} g_3 \text{ Gramm} \quad (11)$$

$$y = \frac{k}{kn - lm} g_3 - \frac{m}{kn - lm} g_2 \text{ Gramm} \quad (12)$$

Ein physiologisch bedeutungsvoller Fall ist der Fett-Kohlenhydrat-Umsatz im Tierkörper. Um z. B. die Zersetzung der beiden Komponenten Fett (X) und Kohlenhydrat (Y) quantitativ feststellen zu können, deren in Reaktion tretende Gesamtmenge  $g_1$  naturgemäß nicht zur Wägung gebracht werden kann, müssen als die beiden am Verbrennungsvorgang teilnehmenden Reaktionspartner die in den Respirationsgasen erfaßbare Kohlensäure und der verbrauchte Sauerstoff bestimmt werden. In diesem Spezialfall würden  $k$  und  $l$  die aus 1 g Fett bzw. Kohlenhydrat entstehenden Gewichtsmengen  $\text{CO}_2$ ,  $m$  und  $n$  die für die Verbrennung entsprechend verbrauchten Mengen  $\text{O}_2$  (die Werte für Fett als Durchschnittswerte empirisch festgestellt),  $g_2$  und  $g_3$  die im Versuch tatsächlich gemessenen Gesamtmengen  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  (natürlich nach Abzug der auf die Eiweißverbrennung entfallenden Anteile) bedeuten. Ausführlich wird auf diese und verwandte physiologisch-chemische Anwendungen an anderer Stelle eingegangen werden. Das Verfahren kann grundsätzlich auf die Bestimmung zweier beliebiger organischer Substanzen durch Verbrennung ausgedehnt werden, solange keine Fremdstoffe unbekannter Menge zugegen sind, die eines der gemessenen Reaktionsprodukte liefern oder verbrauchen.

Die indirekte mehrfach kombinierte Analyse spielt bei 3komponentigen Gemischen eine Rolle und wird bei diesen besprochen werden.

## II. Dreikomponentige Gemische.

Die hier dargelegten Prinzipien lassen sich rein theoretisch ohne Schwierigkeiten auf 3komponentige Gemische übertragen, für welche das allgemeine System der nötigen 3 voneinander unabhängigen Bestimmungsgleichungen laute

$$\begin{aligned} x \cdot k_1 + y \cdot l_1 + z \cdot m_1 &= R_1, \\ x \cdot k_2 + y \cdot l_2 + z \cdot m_2 &= R_2, \\ x \cdot k_3 + y \cdot l_3 + z \cdot m_3 &= R_3. \end{aligned}$$

Die Bedeutung der Proportionalitätsfaktoren  $k_1, \dots, m_3$  entspricht der bei den 2komponentigen Gemischen.

Die Determinante des Systems hat den Wert

$$D = k_1(l_2m_3 - m_2l_3) + l_1(m_2k_3 - k_2m_3) + m_1(k_2l_3 - l_2k_3)$$

und es ergeben sich die allgemeinen Lösungen für

$$x = \frac{l_2m_3 - m_2l_3}{D} R_1 + \frac{m_1l_3 - l_1m_3}{D} R_2 + \frac{l_1m_2 - m_1l_2}{D} R_3 \text{ Gramm, (13)}$$

$$y = \frac{m_2k_3 - k_2m_3}{D} R_1 + \frac{k_1m_3 - m_1k_3}{D} R_2 + \frac{m_1k_2 - k_1m_2}{D} R_3 \text{ Gramm, (14)}$$

$$z = \frac{k_2l_3 - l_2k_3}{D} R_1 + \frac{l_1k_3 - k_1l_3}{D} R_2 + \frac{k_1l_2 - l_1k_2}{D} R_3 \text{ Gramm, (15)}$$

worin die vor den analytischen Messungsergebnissen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  stehenden Ausdrücke für konkrete Fälle wieder gewöhnliche reine Zahlen werden.

Der praktische Anwendungsbereich derartiger Gleichungen war jedoch bis in die letzte Zeit eng begrenzt, hauptsächlich aus zwei Gründen:

1. Der nächstliegende und bei 2komponentigen Gemischen stets gangbare Weg über die genügende Anzahl von chemischen Umwandlungen und (oder) Titrationen führt bei Dreistoffgemischen nicht ohne weiteres zum Ziele. Das Gemisch  $KCl + KBr + KJ$  z. B. könnte man nicht analysieren, indem man sein Gewicht  $g_1$  feststellt, darauf das Gewicht  $g_2$  der aus ihm hergestellten Silberhalogenide und schließlich diese in  $AgCl$  vom Gewicht  $g_3$  überführt; ebensowenig Erfolg hätte an Stelle dieser zweiten Umwandlung eine Titration der Summe der Halogene im ursprünglichen Gemisch. Die Ursache für dieses ganz unerwartete Verhalten liegt darin, daß beim geschilderten Vorgehen das obige Gleichungssystem mathematisch unbestimmt ist, da die Forderung der Unabhängigkeit der drei Gleichungen voneinander nicht erfüllt ist. Stets läßt sich in solchen Fällen eine der drei Gleichungen aus den beiden anderen berechnen. Man hat diesen Befund völlig zu Unrecht für indirekte Analysen 3-komponentiger Gemische überhaupt verallgemeinert<sup>13)</sup>, er gilt lediglich für Fälle der geschilderten Art. Das einfachste und sichere Kennzeichen für die Unaufführbarkeit einer indirekten Analyse allgemein ist dadurch gegeben, daß die Determinante  $D$  des Systems den Wert Null annimmt. Die obige Analyse und ähnliche andere werden ausführbar, wenn man als 3. Bestimmungsmöglichkeit eine solche zur Verfügung hat, bei der nur zwei der Komponenten erfaßt werden.

2. Neben diesen rein formalen Besonderheiten bestand lange Zeit der hinderliche Umstand, daß die Auswahl an Reaktionen, die für die indirekte Analyse von Dreistoffgemischen zur Verfügung standen, sehr gering war und sich auf wenige gewichtsmäßige Umwandlungen, die einfachsten titrimetrischen und einige physikalische Messungsmöglichkeiten beschränkte. Erst seitdem neuartige Analysenverfahren geschaffen worden sind, besonders auf maßanalytischen Gebiet, wie z. B. rhodanometrische, reduktometrische, fluorimetrische u. a., und nach allgemeiner Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse sowie ihrer Ausdehnung auf Fälle mit empirischen Proportionalitätsfaktoren<sup>9)</sup> erweitert sich der Kreis der Anwendungsmöglichkeiten der Berechnungsgleichungen für 3komponentige Gemische beträchtlich. Die hier gegebene vervollkommnete Formulierung darf als weiterer Schritt zur Erleichterung neuer Anwendungen betrachtet werden.

#### 6. Die indirekte mehrfach kombinierte Analyse.

Die Kombinierungsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Analysenverfahren sind unbeschränkt. Man kann eine 3fache Gewichts- oder eine 3fache Maßanalyse ausführen (wie z. B. die maßanalytische Bestimmung von drei flüchtigen organischen Säuren im Gärftutter, auf welche weiter unten noch eingegangen wird), man kann eine Gewichtsbestimmung mit zwei Maßanalysen verbinden, wie es z. B. bei der Untersuchung trocknender Öle auf ihren Gehalt an ungesättigten Säuren geschieht<sup>9)</sup>, oder zwei physikalische Messungen, etwa der optischen Drehung vor und nach der Inversion, mit einer Gewichts- oder Maßanalyse usw. Die in Frage kommenden Proportionalitätsfaktoren sind mit Hilfe der oben gegebenen einfachen Deutung immer leicht festzustellen, entweder durch Berechnung oder durch den praktischen Versuch.

Für diesen letzteren Fall soll ein kurzes Beispiel aus der Praxis gegeben werden: die Bestimmung von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in Gärftutter durch Dreifach-Maßanalyse, u. zw. soll ein Verfahren von O. Flieg<sup>14)</sup> zugrunde gelegt werden. Bei den für die Aufstellung der Gleichungen nötigen (empirischen) Proportionalitätsfaktoren handelt es sich hier also um die bei den drei einzelnen Titrationen 1 g Ameisensäure, 1 g Essigsäure und 1 g Buttersäure entsprechende Anzahl Kubikzentimeter der verwendeten Titrierlösung.

Beim Verfahren von Flieg wird (kurz ausgedrückt) ein Teil des wässrigen Extraktes (1 l aus 100 g Gärftutter) nach Entzuckerung, die unter Änderung des Volumens vor sich geht, einer fraktionierten Vordestillation unterworfen, sodann in einem Teil des Destillats die Gesäure titriert (1. Titration). Aus der Hauptmenge dieses Vordestillates werden zwei weitere Fraktionen hergestellt und in jeder von ihnen ebenfalls die Gesäure titriert (2. und 3. Titration). Nach dem ursprünglichen Verfahren war es nötig, zur Aufstellung der Berechnungsgleichungen für die Säuremengen im Gärftutter alle Konzentrationsänderungen und Teilungen des ursprünglichen

Extraktes (u. Vordestillats), ferner alle Übergangsverhältnisse der einzelnen Säuren bei den Fraktionierungen zahlenmäßig zu kennen und für die Rechnung zu verwenden. Nach den hier entwickelten Prinzipien braucht man sich um alles dies nicht zu kümmern, es genügt vielmehr, im Modellversuch die Proportionalitätsfaktoren in der oben erwähnten einfachen Weise festzustellen, durch deren Einsetzen in die allgemeinen Gl. 13, 14, 15 man unmittelbar die Berechnungsgleichungen für die gesuchten, in 1 l Extrakt, d. h. in 100 g Gärftutter enthaltenen Säuremengen gewinnt.

Es seien z. B. angewandt worden die drei reinen Lösungen 1,150 g Ameisensäure (X) i. 1, 1,500 g Fässigsäure (Y) i. 1, 1,100 g Buttersäure (Z) i. 1 und man habe im Verlauf des Fliegschen Verfahrens titriert

	Ameisensäure cm <sup>3</sup> $n/20$ -NaOH	Essigsäure cm <sup>3</sup> $n/20$ -NaOH	Buttersäure cm <sup>3</sup> $n/20$ -NaOH
für 80 cm <sup>3</sup> Vordestillat .....	19,02	27,35	20,48
für die 1. Fraktion .....	5,30	12,47	24,20
für die 2. Fraktion .....	16,47	31,12	24,80

Es berechnen sich dann aus den einzelnen Titrationen für je 1 g der drei Säuren in 1 l ursprünglicher Lösung (Extrakt)

	cm <sup>3</sup> $n/20$ -NaOH
Vordestillat .....	16,54
1. Fraktion .....	4,61
2. Fraktion .....	14,32

Diese letzteren Zahlen stellen die benötigten Proportionalitätsfaktoren dar, durch deren Einsetzen in die allgemeinen Gl. 13, 14, 15 leicht die Berechnungsgleichungen folgen.

$$\begin{aligned} \text{‰ Ameisensäure} &= 0,260 N_1 + 0,0237 N_2 + 0,238 N_3 \text{ (im Gärftutter)} \\ \text{‰ Essigsäure} &= -0,204 N_1 - 0,103 N_2 + 0,269 N_3 \text{ (im Gärftutter)} \\ \text{‰ Buttersäure} &= 0,0227 N_1 + 0,0793 N_2 + 0,0517 N_3 \text{ (im Gärftutter)} \end{aligned}$$

Dieses allgemein anwendbare Verfahren liefert also stets unmittelbar absolute (im vorliegenden Fall zugleich prozentuale) Mengen der gesuchten Komponenten. Will man die Substanzmengen in anderen Einheiten ausgedrückt erhalten, z. B. in Milliliter oder in Grad optischer Drehung u. dgl., so vereinfachen sich die allgemeinen Gleichungen und damit die Zahlenrechnung etwas, wie es früher dargestellt wurde<sup>9)</sup>. Eine der obigen entsprechende Anwendung auf die Kombination von einer Gewichtsanalyse mit zwei maßanalytischen Bestimmungen für die Zwecke der Fettanalyse siehe ebenda.

#### D. Richtlinien für die Ausführung indirekter Analysen.

Für die erfolgreiche Anwendung der indirekten Analyse müssen gewisse Bedingungen streng eingehalten werden, welche in den folgenden Leitsätzen kurz zusammengefaßt sind.

1. Die indirekte Analyse wende man ausschließlich für diejenigen Komponenten eines Gemisches an, für welche genaue direkte Bestimmungsmethoden nicht zur Verfügung stehen. Jede Komponente, welche direkt erfaßt werden kann, bestimme man auf diesem Wege, so daß sie bei der indirekten Berechnung der übrigen Komponenten ausgeschaltet werden kann.

2. Genaueste Ausführung aller analytischen Operationen ist unerlässlich. Insbes. achte man darauf, daß alle zur Wägung gelangenden Gemische in wirklich reinster Form vorliegen, daß ferner keine Verunreinigungen durch die verwendeten Reagentien, Titrierlösungen usw. in die Analyse eingeschleppt werden oder daß sie andernfalls ihrer Menge nach bekannt sind. Auch die Möglichkeit von Verunreinigungen aus dem verwendeten Gefäßmaterial (Alkali, Kieselsäure usw.) ist zu berücksichtigen.

3. Besondere Vorsicht ist gerade bei indirekten Analysen geboten in der Anwendung theoretischer Proportionalitätsfaktoren. Sicherer ist deren experimentelle Feststellung für jeden Einzelfall unter den gleichen Bedingungen, unter welchen die eigentliche Analyse erfolgt (Ausschaltung von Fehlern durch Einfluß des Mediums, der Indicatoreigenschaften u. a.).

4. Da es bei der indirekten Analyse auf die relativen Unterschiede im Verhalten der Komponenten bei den vorgenommenen Operationen ankommt, so wähle man die Verfahren entsprechend aus und wende ferner, soweit irgend angegangig, möglichst große Substanzmengen für die Analyse an, weil dadurch die fraglichen Unterschiede möglichst stark zur Geltung kommen.

Der experimentelle Ausbau der indirekten Analyse nach diesen Gesichtspunkten ist eine notwendige Aufgabe von einem durch die Eigenart und darin begründete gewisse Schwierigkeiten des Stoffes erhöhten Reiz, mit deren fortschreitender Lösung die indirekte Analyse als selbständiges und unentbehrliches Gebiet der allgemeinen Analyse in dauernd steigendem Maße wertvolle Dienste leisten wird. *Eingeg. 15. April 1941. [A. 30.]*

<sup>13)</sup> E. Rieck, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1465 [1931].

<sup>14)</sup> Z. Tierernähr. Futtermittelkunde 3, 53 [1939].