

sammenhalt der Fibrillen unter Spröderwerden der Faser (Verminderung des Gebrauchswertes) in fortschreitendem Maße verringern.

Bei den Kunstfasern sind die Fibrillen verschieden stark ausgebildet und unter sich lockerer angeordnet. Ihre Feinheit hängt von der Spinnart ab. Langsame Koagulation bei der Herstellung der Faser läßt die Ausbildung feinerer, der Naturfaser ähnlicher Fibrillen zu. Durch Formaldehyd-Behandlung wird der innere Zusammenhang der Fibrillen in der Kunstfaser erhöht, die Faser jedoch selbst etwas spröder. Eine Glycerin-Behandlung von Kunstfasern läßt keine Veränderung erkennen.

Die Untersuchungen mit Hilfe des Übermikroskops bestätigen eindeutig die lichtmikroskopischen Befunde über die Fibrillenstruktur der Naturfasern, wie sie bisher in der größten Feinheit mit dem Ultraviolett-mikroskop gefunden wurde. Darüber hinaus wird noch das Vorhandensein von viel feineren Fibrillen (Feinstfibrillen) mit einer Stärke herab bis zu etwa $0,01 \mu$ festgestellt. Die im Lichtmikroskop sichtbaren Fibrillen sind Bündel dieser Feinstfibrillen. Eine Querunterteilung der Fibrillen ist nicht festzustellen.

Bei den Kunstfasern ist der lichtmikroskopisch festgestellte Unterschied im Aufbau der einzelnen Spinnfasersorten bis zu den stärksten Vergrößerungen im Übermikroskop ebenfalls feststellbar. Die normalen Kunstfasern, bei denen Koagulation und Zersetzung rasch erfolgen, lassen die Ausbildung von Feinstfibrillen, wie sie bei den Naturfasern im Ü.M. zu beobachten ist, nicht erkennen, während diese bei den langsam koagulierten Spezialfasern eindeutig feststellbar ist.

Untersuchungen an glycerin-behandelten Proben zeigen, daß eine derartige Behandlung den strukturellen Aufbau der Faser nicht beeinflusst, d. h. im übermikroskopischen Bild strukturelose Fasern strukturlös bleiben und umgekehrt.

Die übermikroskopischen Untersuchungen wurden im Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Höchst, und im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.-G., Berlin, ausgeführt. Die Herstellung der Faserpräparate erfolgte im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, in der Abteilung von Prof. Heß. Es soll nicht versäumt werden, allen Stellen für das erwiesene Entgegenkommen bestens zu danken.

Eingeg. 30. Januar 1942. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die colorimetrische Kobaltbestimmung als Kobaltrhodan-Komplex

Von BENEDIKT MADER

Mitteilung aus dem Wernerwerk-Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt

A. Amylalkohol-Extraktionsmethode

(durchgeführt mit dem Pulfrich-Photometer; für 0,005–5% Co in Nickelmetall, Magnetstählen und ähnlichen Legierungen).

Die genaue Bestimmung von Kobalt bei Gehalten unter 0,1% auf gravimetrischem, elektrolytischem oder potentiometrischem Wege ist meist zeitraubend und oft schwierig, wie z. B. bei der Reinheitsbestimmung von Nickelmetall und ähnlichen Legierungen. Es wurde daher eine colorimetrische Methode entwickelt, die auch von analytisch weniger geschulten Kräften durchführbar ist und nach Lösen des Stahls nur etwa 10 min erfordert, so daß sie auch als ausgesprochene Schnellmethode gelten kann.

Zum besonders empfindlichen Nachweis dient seit langem der Kobaltrhodan-Komplex, der sich mit Amylalkohol oder Aceton ausschütteln läßt und sich darin mit klarer blauer Farbe löst¹⁾. Aceton schied bei unseren Versuchen aus, da sich die störende Farbe der Ni- und Cr-Verbindungen durch Ausgleichsmessung nicht beheben ließ. Dagegen erreicht man mit Amylalkohol gleichzeitig eine Trennung von den meisten farbigen Ionen. Löslich darin sind nur das rote Eisenrhodanid, teilweise auch Nickel, wenn es in großen Konzentrationen vorliegt. Diese Störungen ließen sich jedoch beheben, beim Eisen mit Natriumpyrophosphat nach Powell²⁾, beim Nickel durch Verwendung einer Mischung von Amylalkohol und Äther (1:7). Nicht in Betracht kommen die Ausfällung mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd nach Slavik³⁾, da der Eisen-Niederschlag kleine Co-Mengen festhält⁴⁾, sowie die Färbung mit Fluoriden nach Kolthoff⁵⁾, Zinnchlorür, Ammoniacetat und Weinsäure⁶⁾, Seignettesalz oder Phosphorsäure. Die anderen in Spezialstählen und ähnlichen Legierungen vorkommenden Elemente, wie Mo, V, Al, Mn, sind ohne Einfluß auf die Reaktion; W wird durch Phosphorsäure-Zusatz in Lösung gehalten, Cu dagegen verursacht störende Färbungen, es dürfen daher höchstens 0,05 mg in der Probe vorhanden sein.

Von den bekannten Reaktionen des Kobalts wurde schließlich auch die Kobaltchlorür-Reaktion⁷⁾ auf ihre Brauchbarkeit untersucht — Co gibt in stark salzsaurer Lösung blaugefärbtes CoCl_2 —, doch kommt diese Methode für Gehalte unter 0,1% Co nicht in Frage.

Durchführung der Bestimmung: Die Einwaage beträgt für Gehalte

			Verwendete Menge
unter 0,2% Co	1 g	auf 50 cm ³	5 cm ³ = 0,1 g
von 0,1 bis 2% Co	1 g	auf 500 cm ³	5 cm ³ = 0,01 g
von 1 bis 20% Co	0,1 g	auf 500 cm ³	5 cm ³ = 0,001 g

¹⁾ C. H. Wolf, Z. analyt. Chem. 18, 38 [1879], und H. W. Vogel, Berliner Ber. 1879, 2314.

²⁾ J. Soc. chem. Ind. 38, 273 [1917].

³⁾ Chemiker-Ztg. 38, 514 [1914].

⁴⁾ Bei 2,5 g Fe auf 500 cm³ etwa 0,01% Co.

⁵⁾ Mikrochem. 8, 176 [1930].

⁶⁾ Treadwell: Analyt. Chem., Bd. 1, 179, 14. Aufl. 1930.

⁷⁾ Heinz, Z. analyt. Chem. 78, 427 [1929]; H. Pötschl, Arch. Eisenhüttenwes. 13, 233 [1940].

Bei vollständig unbekanntem Co-Gehalt der Probe bringt man 1 g auf 500 cm³ Lösung und verwendet davon 5 cm³ für die erste Bestimmung, wobei mit der 50-mm-Küvette Gehalte von 0,05–2%, mit der 10-mm-Küvette Gehalte von 0,5–10% Co erfaßt werden. Die Einwaage der Kontrollbestimmung wird so bemessen, daß die Extinktion im Bereich der größten Meßgenauigkeit liegt (s. u.).

Die eingewogene Stahlprobe wird im bedeckten 250-cm³-Becherglas in 10 cm³ Salzsäure (1:1) gelöst⁸⁾, mit 3 cm³ Salpetersäure oxydiert, die Stickoxyde ausgekocht und die Lösung in einen 50-cm³- bzw. 500-cm³-Meßkolben gespült. Von der bis zur Marke aufgefüllten und gut durchgemischten Lösung werden 5 cm³ in einen 100-cm³-Schütteltrichter pipettiert, mit 33%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit etwa 15 Tropfen⁹⁾ Schwefelsäure (1:1) versetzt, wobei das gebildete Eisenhydroxyd wieder in Lösung geht. Man kühlt und verdünnt mit dest. Wasser auf 10 cm³.¹⁰⁾ Mittels eines kleinen Trichters füllt man nach und nach 6–8 g Natriumpyrophosphat¹¹⁾ ein und schwenkt so lange um, bis der sich anfangs bildende Niederschlag wieder gelöst ist, wobei jedoch auf dem Boden einige ungelöste Kriställchen zurückbleiben sollen, die die Sättigung der Lösung anzeigen. Nun werden 6–8 g Ammoniumrhodanid¹²⁾ zugegeben und nochmals 1 min umgeschwenkt.

Die Lösung wird dann mit 7 cm³ Amylalkohol-Äther-Gemisch (1:7)¹³⁾ versetzt, gut durchgeschüttelt und nach Klärung von der Alkohol-Äther-Schicht in einen zweiten Schütteltrichter abgetrennt, wo durch nochmaligen Zusatz von etwa 2 g Ammoniumrhodanid und weiteren 7 cm³ Amylalkohol-Äther-Gemisch auf Vollständigkeit der Extraktion geprüft wird¹⁴⁾.

Die vom Kobaltrhodanid blaugefärbte Lösung wird in ein trockenes oder mit Amylalkohol ausgespültes 25-cm³-Meßkölbchen gefüllt, der Schütteltrichter nachgespült und zur Marke aufgefüllt, wobei sich die meist getrübbte Lösung vollständig klärt. Ohne allzu kräftig zu schütteln, wird durchgemischt und in der 50-mm-Küvette unter Vorschaltung des Filters S 61 im Pulfrich-Photometer gegen Wasser photometriert. Die Kobaltwerte werden einer Eichkurve, die man mit Lösungen bekannten Gehaltes aufgestellt hat, entnommen oder berechnet.

Berechnung: $\text{Co (mg)} = 0,166 \cdot E_{50}$

$$\% \text{ Co} = \frac{0,0166 \cdot E_{50}}{\text{Einwaage (g)}}$$

Wird ein aliquoter Teil, also $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ der Einwaage, zur Bestimmung verwendet, so ist mit 10 oder mit 100 zu multiplizieren, um den entsprechenden Prozentgehalt zu erhalten.

Genauigkeit: 1–2%.

⁸⁾ Bei Gegenwart von Wolfram werden der Salzsäure 2–3 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) zugesetzt.

⁹⁾ Bei 0,001–0,01 g zur Bestimmung verwendeter Substanzmenge sind nur 5–10 Tropfen Schwefelsäure 1:1 zuzusetzen. Man darf auch in diesem Falle nicht mit Wasser verdünnen und nur 2–4 g Natriumpyrophosphat und 4–6 g Ammoniumrhodanid zugeben.

¹⁰⁾ Die Amylalkohol-Äther-Mischung muß jedesmal frisch angesetzt werden, da in abgestandenen Lösungen leicht Trübungen auftreten und die Nickel-Abtrennung unvollständig sein kann.

¹¹⁾ Wurden die Konzentrationen an Säure, Phosphat und Rhodanid richtig gewählt, so darf im zweiten Extrakt kein Co mehr vorhanden sein. Andernfalls wird die blaugefärbte Alkohol-Lösung mit der ersten Abtrennung im 25-cm³-Kölbchen vereinigt.

Weitere Bemerkungen für das praktische Arbeiten:

Da der Bereich der größten Meßgenauigkeit zwischen den Extinktionswerten 0,5 und 1 liegt ($\approx 30-10\%$ D), verwendet man bei annähernd bekanntem Co-Gehalt 0,13–0,15 mg Co zur Messung. Enthält die Stahlprobe z. B. 2,5% Co, so beträgt die günstige Einwaage etwa 0,6 g auf 500 cm³/5 cm³ (0,15 mg Co) nach der einfachen Formel:

$$\text{Günstige Einwaage (in g)} = \frac{1,5}{\text{ungefähren Prozentgehalt}}$$

Wird die Lösung auf 50 cm³ aufgefüllt, so ist die günstige Einwaage der zehnte Teil, bei Nichtauffüllen der hundertste Teil dieses Wertes. Bei Einwaagen unter 0,1 g wird die Probe im Reagensglas mit entsprechend kleineren Säuremengen (etwa 1 cm³ Salzsäure und 0,5 cm³ Salpetersäure) gelöst und mit nicht mehr als 10 cm³ dest. Wasser in den Scheidetrichter gespült. Die weitere Bestimmung wird wie vorher angegeben durchgeführt. Für genaue Bestimmungen unter 0,05% Co werden die extrahierten Lösungen von 2mal 0,1 g Probe im 25-cm³-Meßkölbchen vereinigt. Die Einwaage für die Berechnung beträgt dann 0,2 g.

B. Aceton-Methode

(durchgeführt mit dem Weka-Photozellencolorimeter; für 0,3–20% Co in allen Co-Legierungen mit weniger als 10% Ni).

Während die Amylalkohol-Extraktionsmethode sich in erster Linie für die Bestimmung kleiner Co-Gehalte (0,005 bis 2%) eignet, arbeitet man bei höheren Kobalt-Gehalten (0,3 bis 20%) vorteilhafter in acetonhaltiger Lösung.

Eisen darf dabei nicht vorhanden sein, da bei der Tarnung mit Fluorid oder Phosphat unlösliche Salze ausfallen, die ein einwandfreies Colorimetrieren verhindern. Die Eisen-Abtrennung erfolgt am besten mittels Zinkoxyd. Wird dabei eine Konzentration von 0,5 g Fe auf 500 cm³ nicht wesentlich überschritten, so hält der Niederschlag, auch bei kalter Fällung, praktisch kein Kobalt zurück⁴). Infolge der dadurch begrenzten Co-Konzentration lassen sich jedoch kleine Gehalte (unter 0,1%) nicht mehr erfassen. Dagegen ließen sich höhere Gehalte (über 1%) einwandfrei mit der Meßgenauigkeit des lichtelektrischen Weka-Photozellencolorimeters von 0,3–0,5% in etwa 30 min bestimmen.

Von den mit Zinkoxyd nicht ansäufbaren Metallkationen stört das Nickel durch seine grüne Färbung merklich erst bei Gehalten von über 5%. Die dadurch bedingte geringe Extinktionserhöhung wird bei bekannten Nickel-Werten abgezogen. Sulfate in größeren Konzentrationen verursachen in acetonhaltiger Lösung Trübungen. Man arbeitet daher salzsauer und

vermeidet einen übermäßig großen Zinkoxyd-Zusatz, wodurch man klare, einwandfrei colorimetrierbare Lösungen erhält.

Durchführung der Bestimmung.

0,5 g der Probe werden im 200-cm³-Erlenmeyer-Kolben, der mit einem kleinen Trichter und einem Uhrglas bedeckt ist, in etwa 20 cm³ konz. Salzsäure in der Hitze gelöst. Nach dem Oxydieren mit Salpetersäure wird die Lösung auf etwa 5 cm³ eingengt, mit konz. Salzsäure aufgenommen und nochmals weitgehend eingekocht. Man spült die Lösung in einen 500-cm³-Meßkolben, verdünnt auf etwa 300 cm³ und fällt in der Siedehitze Fe, Cr, W, Mo usw. mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd. Dann wird gekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchmischt und über ein Faltenfilter filtriert.

20 cm³ oder einen kleineren, auf 20 cm³ verdünnten Anteil des Filtrats versetzt man im 50-cm³-Meßkolben mit 0,1 cm³ Salpetersäure 1:1, 2 Tropfen einer 2%igen Natriumfluorid-Lösung sowie mit 5 cm³ 50%iger Kaliumrhodanid-Lösung und füllt mit Aceton nach kurzem Umschütteln zur Marke auf. Die blaugefärbte Lösung wird in der 2-cm-Rundküvette im Weka-Photozellencolorimeter unter Vorschaltung des Rotfilters OG2 colorimetriert. Der Co-Gehalt ergibt sich aus einer vorher aufgestellten Eichkurve¹²).

Für die Mikro-Co-Bestimmung löst und behandelt man 0,025 g Probe im 25-cm³-Kölbchen in der gleichen Weise wie bei der Makrobestimmung. Zum Colorimetrieren werden 20 cm³ des Filtrats entnommen.

Aufstellung der Eichkurve: Von Kobaltnitrat-Lösungen mit bekannten Co-Gehalten (z. B. 0,01 und 0,1 g Co/l) werden jeweils genau 1–20 cm³ in einen 50-cm³-Meßkolben pipettiert, auf 20 cm³ verdünnt und die Extinktionsbestimmung, wie vorher angegeben, durchgeführt. Die Eichkurve, die zur Konzentrationsachse gekrümmt ist, muß etwa 50 cm lang sein, damit man im mittleren Extinktionsbereich einen Wert auf 0,25% genau reproduzieren kann. Besonders vorteilhaft, vor allem bei Serienbetrieb, ist die Aufstellung einer Zahlenreihe, wobei man für jede Trommelablesung sofort den entsprechenden Kobalt-Gehalt erhält.

Beim Arbeiten mit dem Weka-Colorimeter ist darauf zu achten, daß die Helligkeit der 100-W-Lampe — z. B. durch Alterung — sich nicht verändert. Um die Glühlämpfentemperatur konstant zu halten, wird mit einem Vorschaltwiderstand täglich nachreguliert¹³). Dabei bedient man sich eines Farbglases (z. B. Schott BG7) oder besser einer Standardlösung von bekanntem Co-Gehalt in Verbindung mit dem Filter OG2, deren Durchlässigkeit immer den gleichen Ablesewert ergeben muß.

Teil A: Eingeg. 24. September 1941. Teil B: Eingeg. 22. April 1942. (A.9.)

¹² Bei Verwendung des Pulfrich-Photometers und des Filters S 61 gilt die gleiche Berechnung wie für die Amylalkohol-Extraktionsmethode

$$\text{Co (mg)} = 0,166 \cdot E_{500}$$

¹³ Die nach 10-stündigen Dauerbetrieb notwendige Berichtigung beträgt etwa $4 \Omega \approx 0,2\%$.

NEUE BÜCHER

Homogenkinetik. Experimentelle und Rechnerische Grundlagen der Klassischen Chemischen Kinetik Homogener Systeme. Von A. Skrabal. (Die Chemische Reaktion. Herausgeg. v. K. F. Bonhoeffer. Bd. V). 232 S., 1 Abb. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Pr. br. RM. 20,—.

Der Titel des Buches, in der angegebenen Schreibweise, wird wohl viele Leser etwas überrascht haben, zumal „homogen“ offenbar keine Eigenschaft der Kinetik, sondern der zu behandelnden Reaktionen ist. Im übrigen wird nicht allgemein die Kinetik homogener Reaktionen, sondern im wesentlichen die der verdünnten wäßrigen Lösungen behandelt und auch hiervon nur der klassische Teil. Wie in der Einleitung Seite 4 angegeben wird, soll das Buch im wesentlichen die Lösung folgender Aufgaben erzielen: „Gegeben ist ein System von Simultanreaktionen, an welchen sowohl stabile als auch instabile Stoffe teilnehmen. Zu welchen Bruttoreaktionen führt das System, und wie lauten die Zeitgesetze derselben, wobei die letzteren so geartet sein sollen, daß in ihnen nur die Reaktanten der Bruttoreaktionen oder die stabilen Reaktanten auftreten?“

Es wird also in der Hauptsache nur der mit klassischen Rechenmethoden darstellbare formale Teil der Kinetik behandelt. Das Bestreben Skrabals, alle Dinge, die mit dem Verhalten des einzelnen Moleküls zusammenhängen, nicht zu behandeln, geht so weit, daß in dem Buch weder Angaben über die Berechnung noch über die Größe von Stoßzahlen und den Einfluß des Lösungsmittels hierauf gemacht werden.

Das Buch gliedert sich in folgende Kapitel:

1. Einleitung. 2. Die Reaktion erster Ordnung. 3. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit. 4. Einige Reaktionen erster Ordnung. 5. Zur Theorie der Reaktionen erster Ordnung. 6. Die Reaktion zweiter Ordnung. 7. Einige Reaktionen zweiter Ordnung. 8. Die Reaktionen höherer Ordnung. 9. Die Arten der instabilen Zwischenstoffe. 10. Die Wasserstoffionkonzentration in der chemischen Kinetik. 11. Die Integration durch Partialbruchzerlegung. 12. Die Ermittlung der Reaktionsordnung. 13. Die Abfangmethode. 14. Bruttoreaktionen mit einem einzigen zeitbestimmenden Vorgang. 15. Die umkehrbare Reaktion. 16. Umkehrbare Reaktion erster Ordnung. 17. Umkehrbare Reaktionen zweiter und höherer Ordnung. 18. Umkehrbare Reaktionen mit einem einzigen zeitbestimmenden Vorgang. 19. Über den Verlauf der Simultanreaktionen. 20. Die Reaktionszyklen. 21. Zwischenreaktionen mit einem einzigen Bruttovorgang. 22. Zwischenreaktionskatalyse. 23. Nebenreaktionen. 24. Das Umwandlungsverhältnis

und die Theorie der Katalyse. 25. Der Grenzzustand und die induzierten Reaktionen. 26. Landolt-Reaktionen. 27. Die Integration monomolekularer Systeme. 28. Simultankonzentrationen. 29. Medium und Temperatur. 30. Zur Kinetik konzentrierter Systeme.

Der Name Skrabal bürgt dafür, daß das Buch in vorbildlicher Weise, sowohl was die Exaktheit und die Art der Darstellung, als auch die Wahl der Beispiele anbetrifft, abgefaßt ist. Es wird für jeden, der sich mit Kinetik befaßt, von großem Wert sein. Sein Studium kann allen Chemikern und Naturwissenschaftlern auf das wärmste empfohlen werden.

H.-J. Schumacher. [BB. 16.]

Grundlagen der spezifischen Therapie und Prophylaxe bakterieller Infektionskrankheiten. Von H. Schmidt. 1188 S. B. Schultz, Berlin 1940. Pr. geb. RM. 22,50.

Anlaßlich der 50. Wiederkehr der Einführung der Serumtherapie hat Prof. H. Schmidt, der Leiter des Instituts für Experimentelle Therapie „Emil v. Behring“ und Mitarbeiter der Behringwerke, Marburg (Lahn), mit diesem Buch eine umfassende Darstellung der spezif. Therapie und Prophylaxe bakterieller Infektionen durch Immunsereen, Impfstoffe und Phagen gegeben (mit einigen Ausnahmen, z. B. der Tuberkulose). In einführenden Kapiteln werden Infektion, Immunität und Serum allgemein behandelt sowie die Serumkrankheit besprochen. Zur Würdigung der Bedeutung dieser Gebiete für den Chemiker sei folgendes gesagt: Die Immunochemie wurde in Deutschland bisher nur wenig gepflegt. Wir werden uns für die Zukunft auch auf diesem Gebiete vom Ausland, besonders den angelsächsischen Ländern, unabhängig machen müssen. Die Immunbehandlung ist der Chemotherapie insofern noch überlegen, als es damit nicht nur Krankheiten zu heilen gelingt, sondern in vielen Fällen auch ihr Auftreten verhütet werden kann. Aber gerade was die Prophylaxe betrifft, sind noch viele Aufgaben zur Hebung der Volksgesundheit zu lösen. Welcher Sorgen wären wir enthoben, wenn es z. B. gelänge, unsere Kinder gegen Scharlach in gleicher Weise durch Impfung zu schützen, wie dies jetzt gegen Diphtherie möglich ist; manche Schwierigkeiten im Ostrann typhus oder Ruhr ebensogut schützen, wie beispielsweise gegen Typhus. Dabei sind unsere Kenntnisse auf diesen Gebieten so weit gediehen, daß deren Weiterentwicklung keineswegs zu fernem Zielen theoretischer Spekulation hinweist; vielmehr kann zielbewußte