

Weitere Bemerkungen für das praktische Arbeiten:

Da der Bereich der größten Meßgenauigkeit zwischen den Extinktionswerten 0,5 und 1 liegt ($-30\text{--}10\%$ 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 Scheideleichter gespült. Die weitere Bestimmung wird wie vorher angegeben durchgeführt. Für genaue Bestimmungen unter 0,05% Co werden die extrahierten Lösungen von 2 mal 0,1 g Probe im 25-cm³-Meßkölben 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 ausfällbaren Metallkationen stört das Nickel durch seine grüne Eigenfarbe 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 colorimetribare 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 eingeeengt, mit konz. Salzsäure aufgenommen und nochmals weitgehend eingekocht. Man spült die Lösung in einen 500-cm³-Meßkolben, verdünnt auf etwa 300 cm³ und füllt in der Siedehitze Fe, Cr, W, Mo usw. mit aufgeschämmtem 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 Rotfitters 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-Kölben 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% genan 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 Glühfadentemperatur konstant zu halten, wird mit einem Vorschaltwiderstand täglich nachreguliert¹³⁾. Dabei bedient man sich eines Farbglasses (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: *Eingr. 24. September 1941.* Teil B: *Eingr. 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
 $\text{Co (mg)} = 0,166 \cdot E_{50}$

¹³⁾ Die nach 10ständigem Dauerbetrieb notwendige Berichtigung beträgt etwa
 $4 \Omega = \sim 0,2\%$.

NEUE BUCHER

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 Wasserstoffionenkonzentration in der chemischen Kinetik.
11. Die Integration durch Partialbruchzerlegung.
12. Die Ermittlung der Reaktionsordnungen.
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 Reaktionssysteme.
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.

Anläßlich 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 Immunseren, 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 Ostrannii wären beseitigt, könnte man sich vor der Ansteckung durch Flecktyphus oder Ruhr ebensogut schützen, wie beispielsweise gegen Typhus. Dabei sind unsere Kenntnisse auf diesen Gebieten so weit gediehen, daß deren Weiterentwicklung keineswegs zu fernren Zielen theoretischer Spekulation hinweist; vielmehr kann zielbewußte