

Grundlagen und neuere Anwendungen der analytischen Colorimetrie und Photometrie*

II. Kriegsarbeitsstagung der

Arbeitsgruppe für analytische Chemie des VDCh gemeinsam mit der FBBK der Dechema
am 19. und 20. Februar 1943 in Frankfurt a. M.

Geladener Teilnehmerkreis. Tagungsleiter Dr. Hellm. Fischer, Bla-Siemensstadt. Einleitende Worte von Dir. Dr. H. Ramstetter, Vorsitzender des VDCh, Westeregeln.

I. GRUNDLAGEN.

Dr. Hansen, Jena: *Physikalische Grundlagen*.

Prof. Wulff, Frankfurt a. M.: *Hilfsmittel der analytischen Colorimetrie und Photometrie*.

Prof. Kortüm, Tübingen: *Physikalisch-chemische Grundlagen*
Die Referate dieser Vorträge sind bereits in dem Bericht über die I. Colorimetrie-Kriegsarbeitsstagung enthalten¹⁾.

Prof. Dr. K. Gleu, Frankfurt a. M.: *Über einige chemische Grundlagen colorimetrischer und photometrischer Analysen*.

Bei den in der Colorimetrie verwendeten farbigen Stoffen handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle um Komplex-Verbindungen, so daß die komplexchemischen Grundtatsachen von großer Bedeutung für das Verständnis der auftretenden Farbeffekte sind. Ein besonderes Problem liegt i. allg. nicht vor, wenn die Farbe durch nur eine Molekülart bedingt ist, die weitgehend unabhängig ist vom pH und von Solvations- und Konzentrationseinflüssen. Derartig günstige Verhältnisse liegen leider nur selten vor. Im allg. liefert der zu analysierende Stoff in Lösung mehrere verschiedenartige Molekülarten, deren Mengenverhältnis von Konzentration, Temperatur, pH, Art des Lösungsmittels usw. abhängt. Bei derartigen Systemen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

I. Reversibles Gleichgewicht.

Das System — und damit die Farbe der Lösung — ist in diesem Falle durch die Temperatur und die Konzentration der Lösungskomponenten eindeutig bestimmt. Eine Variation der Zustandsvariablen führt jedoch gegebenenfalls eine starke Farbänderung herbei. Als Beispiele seien zwei praktisch wichtige Gleichgewichtstypen erwähnt:

1. Aquo-Komplexe + Säure \rightleftharpoons Acido-Komplexe + aq
2. Oxo-Verbindungen + H₂O₂ \rightleftharpoons Peroxo-Verbindungen + H₂O

Ausgeprägte Gleichgewichte des ersten Typus liefern vor allem die Halogen- und Pseudohalogenwasserstoffsäuren. Hierher gehört u. a. die colorimetrisch ausgenutzte Ferri- oder Wismutrhodan-Reaktion. Der Einfluß der verschiedenen Faktoren, wie Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel und Fremdionen auf derartige Gleichgewichte, ist besonders augenfällig für Co(II)-Salze und läßt sich wegen der auftretenden starken Farbverschiebung Rot \rightleftharpoons Blau durch einfache Versuche leicht zeigen.

Im Falle der farbigen Peroxo-Verbindungen ist die Peritansäure-Reaktion von relativ einfacher Form, da von farbigen Komponenten im Gleichgewicht nur das Pertitanyl-Ion TiO₂⁺⁺ auftritt. Komplizierter ist die Permolybdänsäure-Reaktion, bei der mindestens zwei verschiedene Peroxo-Verbindungen miteinander im Gleichgewicht stehen. Auch diese Tatsachen lassen sich durch einfache augenfällige Versuche vorführen.

II. Irreversible Prozesse und Systeme abseits vom thermodynamischen Gleichgewicht.

Komplizierte komplexchemische Systeme dieser Art sind praktisch unbrauchbar für die Colorimetrie, da die Farbe in diesem Falle von unkontrollierbaren Einflüssen abhängt. Als Beispiel, das auch zur anschaulichen Vorführung geeignet ist, seien die Mo(III)-Chloro-Komplexe erwähnt, die rote oder grüne Farbe besitzen. Unter denselben Bedingungen sind rote oder grüne Lösungen beständig, ohne daß sich ein Gleichgewicht einstellt. In diesem speziellen Fall lehrt schon der Augenschein, daß ganz verschiedene Lichtabsorption vorliegt. Offensichtlich sind derartige Systeme für colorimetrische Analysen unbrauchbar. Dagegen ist mit fehlerhaften Verfahren zu rechnen, wenn durch Nichteinstellung des thermodynamischen Gleichgewichts nur kleine Farbunterschiede entstehen. Die Ursache ist dann schwer erkennbar, und sie ver-

hindert, eine größere Genauigkeit bei der Analyse zu erreichen. Die Möglichkeit, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht nicht — oder wenigstens nicht mit ausreichender Geschwindigkeit — einstellt, muß grundsätzlich in Betracht gezogen werden. Dieser Gesichtspunkt ist besonders dann von Bedeutung, wenn es sich darum handelt, genaue photometrische Analysen mit einem Fehler von wenigen Promille durchzuführen.

II. ANWENDUNGEN.

Dr. phil. habil. R. Havemann, Berlin: *Anwendungen der Colorimetrie und Photometrie in Biologie und Medizin*.

Colorimetrische und photometrische Untersuchungsmethoden sind bei biologischen und medizinischen Arbeiten seit langer Zeit unentbehrlich geworden. Hierfür ist nicht nur die Schnelligkeit und Einfachheit der colorimetrischen Analyse verantwortlich, vielmehr ist in vielen Fällen wegen der Eigenart der untersuchten Objekte die colorimetrische Methode die einzige mögliche. Biochemiker und Mediziner haben sich deshalb auch große Verdienste bei der Entwicklung colorimetrischer und photometrischer Meßapparate und Analysenverfahren erworben. In neuerer Zeit bemüht man sich hauptsächlich um eine Steigerung der Schnelligkeit und Genauigkeit der Messungen durch Einsatz lichtelektrischer Verfahren, um die photometrische Analyse von Farbstoffgemischen, um die Ausschaltung des Einflusses von Trübungen und Begleitfarbstoffen sowie um die Entwicklung der Spurenanalyse mittels besonderer Mikromethoden. Schließlich spielen bei physiologischen Untersuchungen fortlaufende Registrierungen photometrischer Meßgrößen, z. B. die photometrische Registrierung des Oxyhämoglobin-Gehaltes des Blutes, eine zunehmende Rolle.

Die unzureichende Meßgenauigkeit der Ein- bzw. Zwei-Zellen-Ausschlagmethoden, die besonders bei den als Differenzverfahren gegen Meßfehler sehr empfindlichen indirekten colorimetrischen Methoden nicht genügt, hat zur Entwicklung lichtelektrischer Colorimeter mit optischer Kompensation der Meßzelle geführt, die nicht nur unempfindlich gegen Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle sind, sondern auch die Ungleichmäßigkeiten und die Inkonsistenz der Sperrschildzellencharakteristiken nicht zu berücksichtigen brauchen.

Bei der Analyse von Farbstoffgemischen bedient man sich neben den alten spektralphotometrischen Methoden heute der sog. indirekten Verfahren, bei denen entweder die Änderung der Lichtabsorption durch Umwandlung der zu bestimmenden Komponente in eine andersgefärbte Verbindung gemessen wird, oder der Unterschied der Lichtabsorption verschiedener Spektralabschnitte als Maß für den Gehalt der Lösung an den einzelnen Komponenten dient. Durch diese Verfahren lassen sich in vielen Fällen sehr kleine Mengen einer gefärbten Verbindung neben großen und wechselnden Mengen eines anders gefärbten Begleiters genau bestimmen. Beispiele für diese Verfahren sind die Bestimmung von Methämoglobin (Hämoglobin), Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin im Blut, deren Gehalt nach diesen neuen Methoden erheblich einfacher und meist auch genauer zu erfassen ist als mit den alten spektralphotometrischen Methoden. Diese indirekten Methoden sind zugleich unempfindlich gegen Trübungen der Lösungen.

Große Bedeutung kommt bei medizinischen und biochemischen Untersuchungen der Spurenanalyse zu, nachdem man die große Bedeutung kleinsten Mengen, insbes. gewisser Schwermetalle (Fe, Cu, Mn, Zn) erkannt hat. Für die Anwendung dieser Spurenanalyse ist eine Steigerung der Meßgenauigkeit kleiner Extinktionswerte sowie die Entwicklung von Mikroküvetten, die bei kleinem Volumen eine möglichst große Schichtdicke besitzen, maßgeblich. Hier ist die für das *Pulfrich*-Photometer entwickelte Mikroküvette mit einem Inhalt von nur 1 cm³ bei 50 mm Schichtdicke zu erwähnen. Für das Photozellencolorimeter nach *Havemann* wird eine Mikroküvette mit 1,5 cm³ Inhalt und 30 mm Schichtdicke verwendet, die wegen der größeren Meßgenauigkeit dieses Geräts bei kleinen Extinktionen noch wesentlich geringere Mengen zu bestimmen gestattet.

Zur fortlaufenden Registrierung bei physiologischen Untersuchungen werden bisher nur einfache Einzellen-Ausschlagmethoden verwendet. Hier sind vor allem Methoden zu nennen, die den Oxyhämoglobin-Gehalt in uneröffneten Blutgefäß oder sogar in unverletzten Teilen von Organen fortlaufend optisch registrieren. Bei reaktionskinetischen Messungen schneller chemischer Reaktionen kann die optische Registrierung der lichtelektrisch ge-

* Sämtliche hier referierten Vorträge werden gemeinsam mit denen der I. Colorimetrie-Kriegsarbeitsstagung¹⁾ ausführlich in einem Beifl. Nr. 48 „Analytische Colorimetrie und Photometrie“ erscheinen. Ungefährer Umfang 124 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 24. Juli 1943 Sonderpreis von 9,— RM statt 12,— RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 55, 361 (1942).

messenen Lichtabsorption gleichfalls mit viel Vorteil verwendet werden. Da die in alle diese Messungen eingehenden Eichkurven bei Messung sehr kleiner Extinktionsunterschiede praktisch gradlinigen Verlauf annehmen, ist die Anwendung empfindlicher Kompensationsschaltungen und die Messung nur relativ kleiner, praktisch differentieller Umsätze hierbei sehr zu empfehlen.

Dr. O. Werner, Berlin-Dahlem: *Die colorimetrische Bestimmung von Nichtmetallen.*

Nach einleitenden Ausführungen zur Systematik der colorimetrischen Reaktionen werden nacheinander die neuesten Verfahren zur Bestimmung von Fluor, Chlor, Chlor-Ion, Schwefelwasserstoff, Sulfaten, Phosphor und Stickstoff kritisch besprochen. Ausführlicher erörtert werden hierbei die colorimetrischen und photometrischen Methoden zur Bestimmung kleinsten Mengen Fluor, deren gewichtsanalytische Bestimmung vielfach auf Schwierigkeiten stößt. Ferner wird der Versuch gemacht, die bei der colorimetrischen und photometrischen Phosphor-Bestimmung meist verwendete Molybdänblau-Reaktion in ihren verschiedenen Ausführungsformen zusammenhängend darzustellen. Schließlich wird auf Grund neuester Arbeiten auch die Anwendung der Neßler-Reaktion bei der Ammoniak-Bestimmung einer ausführlichen Darstellung unterzogen. Die allgemeinen Ausführungen werden durch Hinweise auf das neueste Schrifttum ergänzt. Neben den Bestimmungsverfahren werden die Anwendungsgrenzen der Reaktionen erörtert und Hinweise auf wünschenswerte Ergänzungen und Nachprüfungen der vorgeschlagenen Verfahren gegeben. Zum Schluß wird noch auf die aus dem Verfahren der Fluoreszenzlösung sich ergebenden Untersuchungs- und gegebenenfalls auch Störmöglichkeiten bei Fluoreszenzmessungen hingewiesen.

Dipl.-Ing. Gabiersch, Gleiwitz: *Betriebsmäßige Ausführung photometrischer Bestimmungen in der Eisen- und Stahlanalyse¹⁾.*

Dr. Steinhäuser, Lautawerk: *Anwendung der Colorimetrie auf Nichteisenmetalle.*

Bei der Fülle der auf dem Markt befindlichen Apparate tritt an den Analytiker, welcher seine Analysen häufig nur aus Gründen der Zeitsparnis colorimetrisch ausführt, die Frage heran, welcher von den auf dem Markt befindlichen Apparaten wohl der für seine Zwecke geeignete ist. Es soll daher der Versuch gemacht werden, für einen Teil der hier auf der Tagung gezeigten Apparate Angaben darüber zu machen, wann man zweckmäßigerverweise den einen Apparat und wann den anderen verwendet. Verglichen werden in diesem Zusammenhang: Neßler-Gläser, das Dubosq-Colorimeter, lichtelektrische Colorimeter und das Pulfrich-Photometer.

Wenn es sich z. B. um die colorimetrische Si-Bestimmung in Raffinade-Al handelt, wobei sehr schwach gelb gefärbte Lösungen zu vergleichen sind und außerdem durch die Art des Neutralisierens immer wieder einmal mit Trübungen in der Analysenlösung zu rechnen ist, werden zweckmäßig Neßler-Gläser verwendet. Das menschliche Auge mißt nämlich schwache Trübungen nicht mit, während der Apparat (lichtelektrische Zelle oder Colorimeter) gerade auf Helligkeitsunterschiede sehr empfindlich anspricht. Es wird an Hand des angeführten Beispiels gezeigt, welche Genauigkeit mit Neßler-Gläsern zu erreichen ist. Auch die Geschwindigkeit des eigentlichen Meß- bzw. Vergleichsvorgangs ist mit Apparaten nicht zu erreichen.

Handelt es sich um die Untersuchung von etwas konzentrierteren Lösungen, wie sie häufig bei Betriebsuntersuchungen anfallen, und müssen diese Untersuchungen vor allem an Ort und Stelle, z. B. in einem kleinen Gießereilaboratorium, ausgeführt werden, so verwendet man zweckmäßig ein Dubosq-Colorimeter. Dieses Instrument ist so einfach gebaut, daß es wenig Wartung nötig hat und mit den einfachsten Mitteln wieder gereinigt werden kann.

Wenn es sich um die Ausführung sehr rascher Bestimmungen für den Betrieb handelt und wenn dabei die gemessenen Werte nur innerhalb eines beschränkten Konzentrationsbereiches liegen, so verwendet man mit Vorteil ein lichtelektrisches Colorimeter, z. B. das von Lange. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die Eichkurven nur innerhalb eines kleinen Bereiches (etwa 1 Zehnerpotenz) gradlinig verlaufen und daß immer dann, wenn man auf eine andere Empfindlichkeitsstufe übergehen will, eine neue Eichkurve aufgestellt werden muß. An einigen Beispielen wird dies erläutert: Bei Verwendung des Havemannschen Colorimeters hat die Eichkurve für einen bedeutend größeren Konzentrationsbereich Gültigkeit. Das lichtelektrische Colorimeter hat sich auch mit sehr großem Vorteil verwenden lassen, wenn man in einer Analysensubstanz, z. B. Aluminatlauge, mehrere Bestandteile nebeneinander bestimmen will. In dem angegebenen Beispiel sollen Fe, V und Si bestimmt werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cr und Ti. Es gelingt dies colorimetrisch auf sehr einfache Weise, während man bei Verwendung anderer chemischer Verfahren umständliche Trennungen vornehmen muß. Bei der Bestimmung von Aluminium mit Eriochromcyanin in Mg-Legierungen hat sich ebenfalls die Verwendung lichtelektrischer Colorimeter bestens bewährt. Es werden einige nähere Angaben darüber gemacht.

Das Pulfrich-Photometer zeigt gegenüber den bisher angeführten Instrumenten ganz besondere Anwendungsmöglichkeiten. Die Eichkurven verlaufen, falls das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist, bei Verwendung von Quecksilber-Licht über große Konzentrationsbereiche gradlinig. Es ist also leicht möglich, die Genauigkeit der Arbeitsweise der Laboranten zu prüfen. Man hat nur nötig, von Zeit zu Zeit einmal eine Eichkurve aufzustellen zu lassen, um sofort ein Bild über die Zuverlässigkeit zu erlangen. Dies ist gerade heute bei der notwendigen Einarbeitung von Hilfspersonal besonders wichtig. Als ganz besonders brauchbar hat sich das Pulfrich-Photometer auch erwiesen, wenn nicht eindeutig gefärbte Lösungen zu untersuchen waren, sondern wenn man Mischfarben auf bestimmte Bestandteile zu untersuchen hatte. Als Beispiel wird die Bestimmung des Kupfers mit Dithizon angeführt.

* * *

Gründung der Dechema-Arbeitsgemeinschaft Colorimetrie.

Die Forschungs- und Beratungsstelle für physikalisch-chemische Betriebskontrolle der Dechema (FBBK) hat gemeinsam mit der Arbeitsgruppe für analytische Chemie im VDCh die Dechema-Arbeitsgemeinschaft Colorimetrie ins Leben gerufen. Das Ziel dieser Arbeitsgemeinschaft ist es, zwischen wissenschaftlicher Forschung, Meßgerätebau und analytischer Laboratoriumspraxis den Austausch gesicherter Erfahrungen auf mündlichem und schriftlichem Wege zu fördern und offene und ungelöste Fragen gemeinsam zu bearbeiten.

Die Dechema-Arbeitsgemeinschaft Colorimetrie hat bereits zur Lösung wichtiger Probleme einen Erfahrungsaustausch in Form konkret formulierter Fragen eingeleitet.

Es steht jedem Fachgenossen, der an der Förderung der oben erörterten Ziele interessiert ist, frei, sich an diesen Arbeiten zu beteiligen und sich über Einzelheiten bei der FBBK der Dechema, Frankfurt a. M., Bismarckallee 25, Dechemahaus, zu unterrichten.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Kriegsauszeichnungen: Leutnant und Flugzeugführer Dipl.-Ing. H. Ademeid, Assistent am Org. Inst. der T. H. Braunschweig¹⁾, Mitglied des VDCh seit 1939, erhielt das Ritterkreuz des Eisernen Kreuzes.

Ehrungen: Prof. Dr. K. Freudenberg, Direktor des Chem. Instituts der Universität Heidelberg, wurde zum auswärtigen Mitglied der Finnischen Akademie der Wissenschaften in Helsinki ernannt. — Dr. R. Zaunick, apl. Prof. für Geschichte der Naturwissenschaften an der T. H. Dresden, wurde zum Ehrenmitglied der Naturwissenschaftl. Ges. Isis in Dresden ernannt.

Jubiläen: Prof. Dr. K. Schaum, Gießen, emer. Ordinarius für physikalische Chemie, langjähriger Herausgeber der Zeitschrift für Wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie, feierte am 20. Juni sein Goldenes Doktorjubiläum.

Geburtstage: Min.-Dirigent O. Lindermayer, Reichsverkehrs-Ministerium, Berlin, Obmann des Fachausschusses für Anstrichtechnik des VDI und VDCh, feierte am 19. Mai seinen 60. Geburtstag. — Prof. Dr. E. Weitz, Direktor des Chem. Instituts der Universität Gießen, feierte am 21. Juni seinen 60. Geburtstag.

Ernannt: Kustos Dr.-Ing. W. Fischer zum Leiter des Staatl. Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden. — Dr. med. habil. H. Konzett, wiss. Assistent an der Universität Wien, zum Dozenten für Pharmakologie, Toxikologie und Rezeptierkunde in der medizin. Fakultät. — Dr. med. habil. H. Riedel zum Dozenten für Pharmakologie in der medizin. Fakultät der Universität Berlin. — Dr. phil. habil. G. Rienäcker, Rostock, ao. Prof. für anorgan. Chemie u. Abteilungsvorsteher, zum o. Prof. — ao. Prof. Dr. H. Schmaluß, Reichsuniversität Posen, zum o. Prof. für Pflanzenernährung und Bodenbiologie. — Dr. Dr. h. c. O. Waldmann, Präsident der Reichsforschungsanstalt Insel Riems (Erforschung der durch Virusarten hervorgerufenen Tierkrankheiten), zum Hon.-Prof. in der medizinischen Fakultät der Universität Greifswald.

Berufen: apl. Prof. Dr. O. Krause, Vorsteher des Keram. Instituts d. T. H. Breslau, unter Ernennung zum o. Prof. und Direktor des Instituts für Silicatchemie an die Deutsche T. H. Prag.

Gestorben: Prof. Dr. M. Dohrn²⁾, Berlin, Leiter der Pharmakolog. Abteilung des Hauptlaboratoriums der Schering A.-G., am 17. Juni im Alter von 68 Jahren. — Dipl.-Ing. N. Teiner, Chemiker der Fa. Dr. C. Otto & Co., Bochum, Mitglied des VDCh, fiel vor kurzem im Alter von 36 Jahren einem Luftangriff zum Opfer.

¹⁾ Nicht Berlin, wie versehentlich Chem. Technik 18, 106 [1943] angegeben.

²⁾ Diese Ztschr. 56, 44 [1943].

Redaktion: Dr. W. Foerst.

Redaktion: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachtruf 211606. — Verlag und Anzeigenverwaltung: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Woyrschstraße 37. Fernsprecher: Sammelnummer 219736. Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin 15275.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion.