

Leucin und Valin mit N-p-Phenyl-azobenzoylchlorid in Pyridin in rotbraun gefärbte Acyl-Verbindungen übergeführt, die sich aus 5 Teilen Benzol + 95 Teilen Ligroin unter Zonenbildung an basisches Zinkcarbonat chromatographieren lassen. Die Reihenfolge der Zonen war: Glykokoll-, l-Alanin-, l-Leucin- und l-Valin-Derivat. Einer quantitativen Auswertung dieser Methode dürfte aber der uneinheitliche Verlauf der Acylierung im Wege stehen.

C. Aminosäure-Trennung unter Ausnützung des Unterschiedes in den Verteilungsquotienten zwischen zwei flüssigen Phasen.

Wie eingangs ausgeführt, läßt sich eine chromatographische Trennung auch dann voraussehen, wenn der Vorgang des Ausschüttelns zwischen zwei wenig mischbaren Flüssigkeiten in vielen Stufen hintereinander durchgeführt wird. Eine geeignete Anordnung dafür haben *Martin* u. *Synge* in ihrem sogenannten „Flüssigen Chromatogramm“ angegeben²⁴). Sie ließen Silicagel in methylorange-haltigem Wasser quellen und füllten diese gelbe stabile wäßrige Phase in Chloroform-Aufschwemmung in ein Chromatographierohr ein. Läßt man

Aminosäure-Gemisch

adsorbiert an:

↑

Floridin XFF Extra

oder bas. Al_2O_3

Filtrat adsorbiert an:

↓

Filtrol-Neutrol

Filtrat adsorbiert an:

↓

saures Al_2O_3

Filtrat adsorbiert an:

↓

Aktivkohle

Filtrat adsorbiert an:

↓

saures Al_2O_3 in

10%igem CH_3O

Filtrat als N-Acetyl-

Verbindungen

adsorbiert an:

↓

Silicagel + Wasser

im Filtrat nacheinander: 1.

Leucin

Isoleucin

2.

Prolin

Valin

Methionin

alanins, die nächste aus dem des Leucins und Isoleucins, die dritte aus dem des Prolins, Valins und Methionins bestand, während Acetyl-glykokoll und Acetyl-alanin als fast unbewegliche Zonen oben sitzen blieben, deren Aufteilung später auch gelang²⁵). Diese neue Chromatographiertechnik dürfte auch für andere Stoffgemische mit Vorteil anzuwenden sein.

Es erscheint möglich, daß sich die *Dakinsche* Butanol-Ausschüttelung nach dieser Technik chromatographisch auswerten läßt. Eigene Versuche, die fortgesetzt werden, haben nämlich ergeben, daß durch eine Säule von Aluminiumoxyd, das sich mit butanol-gesättigtem Wasser vollgesaugt hatte, in wassergesättigtem Butanol Alanin, Glykokoll und Prolin mindestens 10mal langsamer wandern als die Leucine, Valin und Methionin. Änderungen im pH , der Salzkonzentration und des Lösungsmittels und Zusatz von Formaldehyd (die Formaldehyd-Verbindungen der Aminosäuren sind in Butanol viel leichter löslich als die freien Säuren) lassen eine weitere Auftrennung der genannten Gruppen erwarten.

Zusammenfassung.

Unter Benützung des heute schon vorliegenden Versuchsmaterials läßt sich ein Trennungsgang für die Analyse von Proteinhydrolysaten aufstellen:

im Adsorbat: Arginin Lysin	} Eluat (H_2SO_4 -Pyridin) adsorbiert an eluiert mit KH_2PO_4 dann eluiert mit H_2SO_4 -Pyridin	Filtrol-Neutrol Lysin Arginin
im Adsorbat: Histidin	} eluiert mit H_2S ges. H_2O dann mit 0,5 n Essigsäure: .. dann mit verd. Lauge	Cystein Glutaminsäure Asparaginsäure
im Adsorbat: { Glutaminsäure Asparaginsäure Cystin Oxyglutaminsäure		
im Adsorbat: Tryptophan Tyrosin Phenylalanin		
im Adsorbat: Glykokoll Serin		
im Adsorbat: Alanin		
im Filtrat nacheinander: 1. { Leucin Isoleucin	2. { Prolin Valin Methionin	

Dieser Trennungsgang würde den klassischen Methoden hinsichtlich der nötigen Materialmengen und des Zeitaufwandes und wohl auch an Genauigkeit überlegen sein. *Eingeg. 28. Juni 1943. [A. 21.]*

²⁴) A. J. P. Martin u. R. L. M. Synge, Biochem. J. **35**, 1358 [1941].

²⁵) A. H. Gordon, A. J. P. Martin u. R. L. M. Synge, Biochemie J. **36**, 1 [1942].

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur photometrischen und colorimetrischen Kobalt-Bestimmung

Co-Bestimmung als Kobaltrhodan-Komplex in aceton-haltiger Lösung

Von BENEDIKT MADER, Berlin-Siemensstadt

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

Für die photometrische oder colorimetrische¹⁾ Bestimmung des Kobalts in Legierungen wurde in letzter Zeit neben anderen Farbreaktionen auch die Blaufärbung des Kobaltrhodan-Komplexes herangezogen^{2,3)}. Diese schon seit langen bekannte Farbreaktion zeichnet sich durch besonders hohe Empfindlichkeit aus, so daß sie ebenso vorteilhaft für die Mikro- wie für die Makrobestimmung anwendbar ist.

Bei Gegenwart von Eisen arbeitet man nach dem Amylalkohol-Extraktionsverfahren. Das Eisen wird dabei mit Natriumpyrophosphat getarnt, so daß nach Zusatz von Ammoniumrhodanid der Kobaltrhodan-Komplex mit Amylalkohol extrahiert werden kann. Da sich die zugesetzte Natriumpyrophosphat-Menge nach der vorhandenen Eisen-Menge richtet, erfordert diese Methode einige Vertrautheit und Übung. Sie eignet sich vorzugsweise für die rasche Bestimmung niedriger Co-Gehalte in Ni-reicheren Legierungen.

Dagegen kann nach der Aceton-Methode mit genau festgelegten Reagentienmengen gearbeitet werden. Diese Bestimmung kann daher auch als ausgesprochene Betriebsmethode angewendet werden, die sich bei beschleunigten Arbeiten meist auch für betriebliche Verhältnisse genügend rasch durchführen läßt.

Die blaue Farbreaktion, die man nach Abtrennung der störenden Elemente, wie Fe, Cr, W usw., auf Zusatz von Kaliumrhodanid und Aceton erhält, gehorcht für alle in Frage kommenden Konzentrationen streng dem *Beerschen* Gesetz. Die photometrische oder colorimetrische Messung kann daher außer mit Hilfe lichtelektrischer Geräte auch mit den eingeführten visuellen Photometern³⁾ und Colorimetern durchgeführt werden. Besonders bewährt hat sich hierfür das *Zeiss-Pulfrich-Photometer*⁴⁾, da sich dabei die Möglichkeit bietet, außer der rein photometrischen Messung die Bestimmung für höhere Gehalte auch auf photometrischem Wege

¹⁾ Vgl. die Definitionen der Begriffe Photometrie und Colorimetrie, diese Ztschr. **55**, 361 [1942].

²⁾ Ebenda **55**, 206 [1942].

³⁾ E. Stengel, ebenda **56**, 47 [1943].

⁴⁾ Ausgearbeitet im Einvernehmen mit der Fa. Carl Zeiss, im September 1942.

mit Hilfe einer Vergleichslösung mit einer unter 0,5% liegenden Genauigkeit durchzuführen⁵⁾, wie sie bisher nur von den besseren lichtelektrischen Photometern erreicht wurde.

Dieses Verfahren der photometrischen Messung mit Vergleichslösungen beruht auf dem Prinzip, daß durch Einschalten einer Standardlösung bekannter Konzentration in den Vergleichsstrahlengang die Anwendung einer stärkeren Lichtquelle bzw. eines schwächer absorbierenden Filters ermöglicht wird und daher auch Messungen bei höheren Extinktionswerten mit einer entsprechend besseren Meßgenauigkeit durchgeführt werden können. Im allg. arbeitet man nach diesem Verfahren bei Gehalten über 5% Co, während für Gehalte unter 5% Co die 1—2%ige Genauigkeit der photometrischen Methode ohne Vergleichslösung meist vollkommen ausreicht.

Für betriebliche Zwecke lassen sich über 5% Co besonders vorteilhaft auch colorimetrisch mit Hilfe eines Eintauchcolorimeters im spektral gefilterten Licht bestimmen, wobei ebenfalls eine unter 0,5% liegende Genauigkeit erzielt wird.

Durchführung der Bestimmung und Herstellung der Probelösung.

Die Abtrennung der störenden Elemente, wie Fe, Cr, W, Mo u. a., erfolgt bekanntlich durch Ausfällen mit aufgeschlammtem Zinkoxyd, während außer Co noch Mn und Ni in Lösung bleiben. Mn stört die Co-Reaktion praktisch nicht, während die der grünen Nickel-Färbung entsprechende Extinktion abgezogen wird.

Für das Farbmaximum dieser Farbreaktion sind auf 100 cm³ Lösung etwa 6 cm³ 50%ige Rhodanid-Lösung und 40 cm³ Aceton erforderlich. Zweckmäßig verwendet man 10 cm³ Kaliumrhodanid und 50 cm³ Aceton, wodurch man eine stabile, für alle Co-Mengen Konzentrationsrichtig ansprechende Farbe erhält und die Dissoziation des Farbkomplexes vollständig unterbunden wird⁶⁾.

Die photometrische oder colorimetrische Messung soll bei Zimmertemperatur (etwa 20°) vorgenommen werden, da sich beim Erwärmen die Lichtdurchlässigkeit etwas verändert. Die Farblösung ist in geschlossenen Gefäßen lange Zeit haltbar und verändert ihre Lichtdurchlässigkeit nicht, falls das Verdunsten des Acetons verhindert wird.

Um ein rascheres Arbeiten zu ermöglichen, wurde die frühere Arbeitsweise²⁾ in der Art abgeändert, daß an Stelle des zweimaligen Einkochens mit konz. Salzsäure die Lösung vor der Zinkoxyd-Fällung ammoniakalisch und dann nur mehr schwach salzsauer gemacht wird. Dadurch wird die Hauptmenge der Säure abgebunden, und man benötigt für die Fällung weniger Zinkoxyd, wodurch eine bessere Co-Abtrennung erreicht wird. Das Zinkoxyd selbst darf nicht alkalisch reagieren, wie dies im angelieferten Zustand meist der Fall ist, sondern soll sogar schwach sauer sein⁷⁾. Das erreicht man, indem man zur wäßrigen Zinkoxyd-Aufschlammung etwa 0,5 cm³ konz. Salzsäure hinzufügt. Außerdem soll im Augenblick der Niederschlagsbildung die Konzentration beider reagierenden Anteile möglichst niedrig sein. Die zu fällende Lösung ist daher in einem 500-cm³-Meßkolben auf wenigstens 400 cm³ zu verdünnen und während der Fällung kräftig umzuschwenken. Das Zinkoxyd, das anfangs in konzentrierter Form zugesetzt wurde, ist, nachdem die erste Niederschlagsbildung auftritt, stark zu verdünnen. Die Co-Adsorption durch den Eisenhydroxyd-Niederschlag ist bei der heißen Fällung größer als beim Fällern in kalter Lösung; man fällt daher kalt.

Der eigentliche photometrische oder colorimetrische Teil der Bestimmung bereitet keine weiteren Schwierigkeiten und geht vollkommen einwandfrei vor sich. Eine besondere Tarung kolloidaler Fe-Spuren im Filtrat der Zinkoxyd-Fällung ist nicht notwendig, auf den Zusatz von Salpetersäure und Natriumfluorid kann verzichtet werden.

Vorschrift: 0,5 g der Probe werden in einem hohen 400-cm³-Becherglas, das mit einem größeren Uhrglas bedeckt ist, in 30 cm³ konz. Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und bis zum Verschwinden der Carbideile erhitzt. Dann wird auf etwa 50 cm³ verdünnt, deutlich ammoniakalisch und wieder schwach salzsauer gemacht. Diese Lösung spült man in einen 500-cm³-Meßkolben, verdünnt auf etwa 400 cm³, fällt in der Kälte Fe, Cr, W usw. mit aufgeschlammtem Zinkoxyd, füllt zur Marke auf, mischt und filtriert über ein Faltenfilter.

⁵⁾ Siehe Mitteilung „Über die Möglichkeit einer Genauigkeitssteigerung bei visuellen Photometern und Colorimetern zum Zwecke der analytischen Konzentrationsbestimmung“, Chem. Technik im Druck.

⁶⁾ An Stelle von Kaliumrhodanid kann auch Ammoniumrhodanid verwendet werden.

⁷⁾ So wurden bei Verwendung von schwach alkalisch reagierendem Zinkoxyd bis über 3% Co, bei neutralem immer noch etwa 1—2% Co vom Niederschlag zurückgehalten.

40 cm³ oder einen kleineren auf 40 cm³ verdünnten Anteil des Filtrates versetzt man im 100-cm³-Meßkolben mit 10 cm³ einer 50%igen Kaliumrhodanid-Lösung und füllt mit Aceton nach vorherigem Umschütteln zur Marke auf. Die blaugefärbte Lösung wird in die Küvette entsprechender Schichtdicke gefüllt und photometriert.

A. Die photometrische Messung für Gehalte von 0,01—5% Co.

Die Absorptionskurve der blauen Co-Färbung zeigt das Absorptionsmaximum bei etwa 6100 Å. Demnach wäre das Filter S 61⁸⁾ mit der Photometerlampe zu verwenden. Mit diesem relativ dichten Filter kann praktisch jedoch nur bis zur Extinktion $E = 1$ gearbeitet werden, da bei höheren Extinktionswerten, wie sie für eine genaue Messung erforderlich sind, nicht unbedeutende Abweichungen von der geradlinigen Eichkurve bestehen. Dagegen bleibt bei Verwendung des Filters S 57 in Verbindung mit der HQE-40-Lampe die Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion eindeutig bis über $E = 1,3$ erhalten. Trotz der geringen Farbverschiedenheit, die zuweilen zu beobachten ist, ist die Einstellgenauigkeit beim Filter S 57 ebenso wie bei S 61 recht gut und dürfte beim praktischen Arbeiten zwischen 0,01 und 0,02 E liegen. Die Absorption ist bei S 61 etwa doppelt so stark wie bei S 57; man verwendet daher für niedere Gehalte (etwa bis zu 1% Co) das Filter S 61 und darüber S 57. Die Schichtdicke wird so gewählt, daß für genaue Messungen die Extinktion bei S 61 zwischen 0,7 und 1, bei S 57 zwischen 0,8 und 1,3 liegt, wodurch man eine durchschnittliche Meßgenauigkeit von 1—2% einwandfrei erzielt. Die erreichbare Meßgenauigkeit sowie die Küvetten- und Filterwahl für die einzelnen Bereiche sind aus Tab. 1 zu ersehen.

Tabelle 1.

Zur Erzielung der höchsten Meßgenauigkeit sind erforderlich:

Für % Co	Filter	Lampe	Küvette s = mm	± % Co Meßfehler bei 0,01 E Ablesefehler
0,02—0,55	S 61	Photo-Lampe	150	0,005
0,3—1,5	S 57	HQE-40-Lampe	150	0,012
1,5—4,3	S 57	HQE-40-Lampe	50	0,035
3—6	S 57	HQE-40-Lampe	30	0,06

Für weniger anspruchsvolle Bestimmungen — falls eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,015\%$ Co ausreicht — kann auch bei niederen Gehalten von 0,05% aufwärts mit S 57 und der HQE-40-Lampe gearbeitet werden.

Berechnung: Filter S 61 $c_1 = 3,32 \cdot k \text{ mg Co}/100 \text{ cm}^3$
 $c_2 = 1,66 \cdot k \text{ mg Co}/50 \text{ cm}^3$
 $c_3 = 8,30 \cdot k \% \text{ Co}$
 (0,5 g auf 500 cm³/40/100 cm³)
 (0,5 g auf 500 cm³/20/50 cm³)
 (Für 10% Ni sind 0,15% Co abzuziehen)

Filter S 57 $c_1 = 7,03 \cdot k \text{ mg Co}/100 \text{ cm}^3$
 $c_2 = 3,52 \cdot k \text{ mg Co}/50 \text{ cm}^3$
 $c_3 = 17,60 \cdot k \% \text{ Co}$
 (0,5 g auf 500/40/100 cm³)
 (0,5 g auf 500/20/50 cm³)
 (Für 10% Ni sind 0,025% Co abzuziehen)

B. Die photometrische Messung mit einer Vergleichslösung für Gehalte von 3 bis über 20% Co.

Die Meßgenauigkeit stellt bei den visuellen Photometern bei einem Ablesefehler von 0,01 E für Farblösungen, die dem Beerschen Gesetz gehorchen, den Reziprokwert der Extinktion dar. Da bei der photometrischen Messung kaum mit Extinktionswerten über 1,3 gearbeitet werden kann, wird praktisch der \pm -Fehler der Bestimmung bestenfalls bei etwa 1% liegen. Schaltet man dagegen bei Verwendung der HQE-40-Lampe und des Quecksilber-Lichtfilters Hg 578 in den Vergleichsstrahlengang der Leerküvette eine Farblösung der Extinktion $E = 2,4$, so kann jede Probelösung zwischen den Extinktionswerten 2 und 3 noch einwandfrei gemessen werden. Durch die Vergleichslösung wird die photometrische Messung der Probelösung in einem niedrigeren Extinktionsbereich ermöglicht, als der tatsächlichen Extinktion entspricht. Die entsprechende Meßgenauigkeit wird bei einem Ablesefehler von 0,01 E dann zwischen 0,3 und 0,5% liegen.

Um bei vollkommen unbekanntem Gehalt das Kobalt nach diesem Verfahren zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: 40 cm³ des Filtrates werden, wie vorher angegeben, mit Kaliumrhodanid und Aceton auf 100 cm³ aufgefüllt. Der Extinktionskoeffizient dieser Lösung wird näherungsweise, wie üblich, auf photometrischem Wege für das Filter S 57 bestimmt. Ent-

⁸⁾ Hier wie im folgenden die zum Pulfrich-Photometer gehörenden S- und Hg-Filter der Firma Zeiss, Jena.

sprechend diesem Extinktionskoeffizienten wird dann die Schichtdicke berechnet, die angewendet werden muß, um eine zwischen 2 und 3 liegende Extinktion zu erhalten. Nötigenfalls kann auch die Konzentration der Kobalt-Lösung dementsprechend abgeändert werden.

Dann wird die Vergleichslösung in der Weise bereitet, daß 5—40 cm³ der Standardlösung, die 0,22—0,225 mg Co/cm³ enthält, nach dem Verdünnen auf 40 cm³ wie die Probelösung mit Kaliumrhodanid und Aceton versetzt und auf 100 cm³ aufgefüllt werden⁹⁾. Die Lösung soll bei gleicher Schichtdicke wie die Probelösung etwa die Extinktion 2,4 besitzen. (Tab. 2 gibt die Kubikzentimeter-Standardlösungen an, die auf 40 cm³ zu verdünnen sind, um die Vergleichslösung zu erhalten, die bei der betreffenden Schichtdicke die Extinktion 2,4 besitzt.)

Tabelle 2.

Extinktionswerte für verschiedene Schichtdicken und Co-Konzentrationen der Vergleichslösung.

cm ³ Standardlösung auf 40 cm ³ zu verdünnen + 10 cm ³ KCNS (50%) + 50 cm ³ Aceton	Extinktionen für mm Schichtdicke			
	20	30	50	150
5	0,324	0,485	0,81	2,4
10	0,647	0,97	1,62	
15	0,96	1,44	2,4	
20	1,29	1,92		
25	1,61	2,4		
30	1,95			
40	2,52			

Die so hergestellte Vergleichslösung wird nun in beide Küvetten eingefüllt und bei vorgeschaltetem Filter Hg 578 durch Verschieben der Kondensorstützen das Gerät auf Symmetrie gebracht. Dann ersetzt man die Vergleichslösung der einen Küvette durch die Probelösung und stellt durch Verdrehen der Meßtrommel auf gleiche Helligkeit ein. Der abgelesene Extinktionswert wird durch die Schichtdicke dividiert, d. h. der Extinktionskoeffizient (k) in der bekannten Weise berechnet. Je nachdem, ob die Probelösung konzentrierter oder verdünnter als die Vergleichslösung war, wird der gefundene Wert zum bekannten Wert der Vergleichslösung dazugezählt oder abgezogen, um die Konzentration der Probelösung zu erhalten.

Berechnung: $c = \text{avg} \pm 7,03 \cdot k \text{ mg Co/100 cm}^3$
wobei $\text{avg} = \text{mg Co/100 cm}^3$ der Vergleichslösung
 $c_2 = (\text{avg} \pm 7,03 \cdot k) \cdot 2,5\% \text{ Co/100 cm}^3$
0,5 g auf 500/40/100 cm³

Wenn man nicht mit der 150-mm-Küvette arbeitet, was bei Co-Gehalten über 7% der Fall sein wird, und Aceton einsparen will, so kann die Lösung auch auf 50 cm³ aufgefüllt werden.

$$c = \text{avg} \pm 3,52 \text{ mg Co/50 cm}^3$$

Herstellung der Standardlösung: 22,0 g Kobaltnitrat werden in Wasser gelöst und auf 1000 cm³ aufgefüllt. 100 cm³ dieser Lösung werden mit 20 cm³ Schwefelsäure 1:1 versetzt, bis zum Auftreten von SO₂-Nebel abgeraucht, mit Wasser aufgenommen, ammoniakalisch gemacht und das Kobalt elektrolitisch bestimmt. Weitere 50 cm³ der ursprünglichen Lösung, auf genau 1000 cm³ verdünnt, ergeben die Standardlösung, deren Gehalt zwischen 0,22 und 0,225 mg Co je Kubikzentimeter liegen soll.

Die photometrische Messung mit Vergleichslösung bei konstanter Schichtdicke (150 mm).

Für laufende Betriebsanalysen, bei denen es sich meist um eine genaue Bestimmung innerhalb eines engeren Bereiches handelt,

Tabelle 3.

Herstellung der Probelösung für verschiedene Co-Gehalte bei Verwendung der 150-mm-Küvette.

cm ³ des Filtrats auf 40 cm ³ zu verdünnen und mit KCNS und Aceton versetzen	Für % Co (s = 150 mm)	cm ³ des Filtrats auf 40 cm ³ zu verdünnen und mit KCNS und Aceton versetzen	Für % Co (s = 150 mm)
40	2,15—3,5	10	8,8—14,3
30	3,0—4,8	7	12,6—20,4
20	4,4—7,3	5	17,6—28,6
15	6,8—9,5		

arbeitet man zweckmäßig mit geschlossenen Küvetten, wie z. B. den 150-mm-Absorptionsrohren oder den 30-mm-Rundküvetten, wie sie für die lichtelektrischen Colorimeter verwendet werden. Dadurch kann die Vergleichslösung für eine größere Anzahl von Bestimmungen verwendet werden.

Für die Herstellung der Vergleichslösung werden nach Tab. 2 genau 10 cm³ der Standardlösung auf 80 cm³ verdünnt und mit den entsprechenden Mengen Kaliumrhodanid und Aceton auf 200 cm³ aufgefüllt. Für die Probelösung (100 cm³) ist entsprechend dem Co-Gehalt ein aliquoter Teil von 5—40 cm³ zu verwenden (s. Tab. 3).

Beispiele der photometrischen Co-Bestimmung mit Vergleichslösung.

1. Eine Einwaage von 0,5 g auf 500 cm³ verdünnt und dann 40 cm³ für die Bestimmung verwendet, ergab mit Filter S 57 einen

⁹⁾ Soll mit den 150-mm-Absorptionsrohren gearbeitet werden, so sind 200 cm³ Vergleichslösung herzustellen.

Extinktionskoeffizienten von $k = 0,84$. Um bei der Messung eine Extinktion zwischen $E = 2$ und $E = 3$ zu erhalten, ist die 3-cm-Küvette zu verwenden.

Nach Tabelle 2 sind für die Vergleichslösung 25 cm³ der Standardlösung (0,22 mg Co/cm³) auf 40 cm³ zu verdünnen.

Die Messung ergab: $E_3 = 0,205$
 $k = 0,0683$

Berechnung: $c = 5,500 + 0,0683 \cdot 7,03$
 $c = 5,980 \text{ mg Co}$
 $c_2 = 14,95\% \text{ Co}$

2. Es ist die Co-Bestimmung in einer größeren Serie von Stählen mit etwa 15 bis 20% Co durchzuführen. Für die Vergleichslösung werden 10 cm³ (= 2,20 mg Co auf 200 cm³), für die Probelösung nach Tab. 3 genau 7 cm³ auf 40 cm³ verdünnt, abgenommen.

Bei der Messung wurden folgende E_{15} -Werte gefunden:
0,203 — 0,262 — 0,300

Die entsprechenden Co-Gehalte sind:
17,05 — 17,47 — 17,71

C. Die colorimetrische Bestimmung mit Hilfe eines Duboscq-Eintauchcolorimeters (für 0,1 bis über 20% Co).

Schaltet man in den Strahlengang eines Eintauchcolorimeters¹⁰⁾ ein Spektralfilter (z. B. Hg-Filter Zeiss), so wird nicht mehr die Farbstärke, sondern die Lichtabsorption (Extinktion) der Probelösung gegen die der Vergleichslösung durch Veränderung der Schichtdicke abgestimmt, wobei das Colorimeter dann die Funktion eines Photometers übernimmt.

Besondere Vorteile dieser Meßmethodik sind, daß im Augenblick des Lichtabgleiches vollkommene spektrale Symmetrie in beiden Gesichtsfeldhälften herrscht und daher keine Farbverschiedenheit auch bei stärksten Konzentrationsunterschieden auftreten kann. Da weiterhin die Extinktion der Probelösung immer auf die der Vergleichslösung abgestimmt wird, herrscht im Gesichtsfeld bei allen Konzentrationsbereichen immer die gleiche Helligkeit, was die Sicherheit der Einstellgenauigkeit ebenfalls begünstigt. Beim praktischen Arbeiten kann somit eine Genauigkeit von 0,3—0,5% über den gesamten Meßbereich einwandfrei erreicht werden.

Durchführung: Für die Messungen wurde ein Eintauchcolorimeter¹⁰⁾ mit verstellbaren Tauchstäben benutzt, das eine Schichtdickenveränderung bis zu 100 mm (mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mm) zuließ. Der Mattglasspiegel wurde durch einen Metallspiegel ersetzt und vor das Okular ein Zeiss'sches Spektralfilter Hg 578 geschaltet. Als Lichtquelle diente die HQE-40-Lampe.

Bei der eigentlichen colorimetrischen Messung wird die Vergleichslösung in beide Tauchgefäße gefüllt, beide Trommeln werden auf 100 mm eingestellt. (Für die Vergleichslösung werden 15 cm³ der Standardlösung auf 80 cm³ verdünnt und mit den entsprechenden Mengen Kaliumrhodanid und Aceton auf 200 cm³ aufgefüllt.) Durch Verschieben der Lampe wird das Gerät auf gleiche Helligkeit eingestellt und damit auf Symmetrie gebracht. Dann wird das eine Tauchgefäß mit der unbekannten Probelösung gefüllt, auf gleiche Helligkeit eingestellt und aus der Eichkurve (bzw. Zahlentafel) die vorher mit Co-Lösungen bekannter Konzentration aufgestellt wurde, die Co-Menge der Probelösung abgelesen.

Die Extinktions-Konzentrationskurve ist infolge des undefinierten, nicht parallelen Strahlenganges dieser Colorimeter leicht gekrümmt und muß daher bildlich dargestellt werden.

Bei dieser Arbeitsweise wird ein Meßbereich bis zur 5fachen Konzentration der Vergleichslösung erfaßt, das sind etwa 4—20% Co. Bei niederen Gehalten wird entweder die Vergleichslösung auf 20,0 mm Schichtdicke eingestellt und dann der Abgleich durchgeführt, oder man arbeitet mit verdünnten Vergleichslösungen. In beiden Fällen ist die entsprechende Eichkurve aufzunehmen.

Zu beachten ist noch, daß Aceton rasch verdunstet, was sich vor allem bei längeren Serienuntersuchungen ungünstig auswirken kann. Es ist daher ratsam, die Tauchgefäße möglichst dicht abzudecken.

¹⁰⁾ Hersteller Fa. P. Altman, Berlin.

Tabelle 4. Beleganalyse.

Nr.	% Co	% Cr	% W	% Mo	% V	Methode	Abmessung	E	k	% Co ± % Fehler
1	0,055	4	—	—	—	phot. S 61	0,5 g 500/40	E_{15} 0,08	0,006	0,05 — 10
2	0,30	—	10% Ni	—	—	phot. S 61	0,5 g 500/40	E_{15} 0,28	0,0187	0,292 — 2,7
3	5,72	4,2	17,5	0,7	1,4	phot. S 57	0,5 g 500/40	E_3 0,96	0,32	5,62 — 1,4
4	5,72	4,2	17,5	0,7	1,4	phot. S 57	0,5 g 500/30	E_3 1,245	0,25	5,83 — 1,8
5	5,72	4,2	17,5	0,7	1,4	V. phot. Hg 578	0,5 g 500/20	E_{15} +0,09	0,006	5,71 — 0,2
6	17,35	6	—	—	—	V. phot. Hg 578	0,5 g 500/7	E_{15} +0,245	0,0163	17,40 — 0,2
7	20,58	8	—	—	—	V. phot. Hg 578	0,5 g 500/5	E_{15} 0,155 —	0,0102	20,48 — 0,48
8	23,50	8,5	—	—	—	Colorimeter	0,5 g 500/10			23,54 — 0,1

Zusammenfassung.

Es wurde die photometrische und colorimetrische Kobalt-Bestimmung als Kobaltrhodan-Komplex in aceton-haltiger Lösung für das *Pulfrich*-Photometer und das *Duboscq*-Eintauchcolorimeter beschrieben. Bei niederen Co-Gehalten arbeitet man photometrisch und verwendet bis 1% Co das Filter S 61, bis 5% Co S 57 (HQE-40-Lampe). Höhere Gehalte bestimmt man mit Hilfe einer bekannten Co-Standardlösung, die in den Vergleichsstrahlengang eingeschaltet wird. Es konnte bei Verwendung des Filters Hg 578 und der HQE-40-Lampe beim *Pulfrich*-Photometer, ebenso wie beim Eintauchcolorimeter visuell eine Meßgenauigkeit von 0,3—0,5% einwandfrei erreicht werden.

Die Arbeitsvorschriften wurden dem praktischen Betrieb angepaßt.

Eingeg. 1. April 1943. [A. 12.]

ZUSCHRIFTEN

Bestimmung von SO₂ in Gasen von H₂SO₄-Turmsystemen.

Bemerkungen zu der Arbeit von Dipl.-Ing. P. M. Müller¹⁾.

Müller lehnt in seiner Arbeit die Formaldehyd-²⁾ und Filtermethode³⁾ mit Überlegungen nur theoretischer Art ab. Vergleichsanlagen werden nicht angegeben. Die Aldehyd-Methode soll im Gegensatz zur SnCl₂-Methode an allen Stellen von Kammer- und Turmsystemen arbeiten, während M. die SnCl₂-Methode nur auf kleine SO₂-Mengen beschränkt, die im hinteren Teil von Turmsystemen auftreten, obwohl der Titel seiner Arbeit etwas anderes verspricht. M. weist nach, daß man Betriebsgasen zugesetzte SO₂-Mengen quantitativ wiederfinden kann. Der Praktiker jedoch interessiert sich nicht dafür, wieviel SO₂ trotz der im Ansaugrohr erfolgten Oxydation vor der Analysenapparatur noch vorhanden ist, sondern wieviel SO₂ im Gaskanal selbst vorhanden ist. Jede Methode steht und fällt mit der Größe dieses Oxydationsfehlers. Es ist ein Irrtum, anzunehmen, daß dieser Kardinalfehler bei allen Methoden gleich groß ist. Bei der Aldehyd-Methode ist er jedenfalls sehr klein, da diese Methode es erlaubt, die Gase mit einer Geschwindigkeit bis zu 100 l/h abzusaugen und somit die Oxydationszeit im Gasansaugrohr auf zehntel Sekunden herabzusetzen. Besonders groß ist der Fehler bei der SnCl₂-Methode in all den Fällen, in denen die Gase mit nur 20 l/h oder gar 6 l/h abgesaugt werden müssen. Deshalb ist es für die Brauchbarkeit der SnCl₂-Methode in der Praxis nicht entscheidend, daß im Modellversuch 100% des zugegebenen SO₂ wiedergefunden werden. Entscheidend ist allein die Summe der gesamten Fehler jeder Methode bei Anwendung auf die Praxis. Ob dieser Gesamtfehler bei der Aldehyd-Methode größer oder kleiner ist als bei der SnCl₂-Methode, kann nur durch praktische Vergleichsanalysen beider Methoden an sämtlichen Stellen eines Systems entschieden werden.

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 537 [1941]. ²⁾ Ebenda 51, 228 [1938]. ³⁾ Ebenda 52, 221 [1939].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin. Colloquium am 4. Juni 1943.

Steenbeck: Beschleunigung von Elektronen in Wirbelfeldern¹⁾.

Die Beschleunigung von Elektronen nach dem Prinzip des Cyclotrons ist wegen der relativistischen Massenabhängigkeit nicht möglich. Man kann aber auch Elektronen ohne Anwendung hoher Spannungen auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigen: Wird ein Elektron um einen sich ändernden Magnetfluß herumgeführt, so wird ihm Energie zugeführt. Eine derartige Anordnung ist vergleichbar einem Transformator mit so viel Sekundärwindungen wie das Elektron Umläufe macht. Dieses Prinzip wurde schon 1922 von Slepian entwickelt. Schwierigkeiten machte nur die Führung der Elektronen auf Kreisbahnen. Ein elektrisches Feld kommt wegen der benötigten Feldstärke nicht in Frage. Ein die Zentrifugalkraft der Elektronen kompensierendes Magnetfeld muß gerade halb so groß sein wie der Mittelwert des Beschleunigungsfeldes. Wideröe entwickelte 1928 auf diesem Prinzip eine Anordnung, bei der das Führungsfeld von demselben Magneten wie das Beschleunigungsfeld erzeugt wurde. Die Polschuhe waren hierbei abgestuft, so daß außen die halbe Feldstärke herrschte wie innen. Die Versuche Wideröes und anderer Autoren verliefen aber negativ, da die Elektronen durch Fehlkomponenten der Anfangsgeschwindigkeit oder Stöße mit Atomen aus der Bahn gerieten. Der Vortr. stellte 1935 eine Stabilisierungsbedingung auf, die in amerikanischen Versuchen seit 1940 zu Erfolgen führte²⁾. Das Führungsfeld muß danach in bestimmter Weise nach außen abnehmen.

¹⁾ Vgl. auch Naturwiss. 31, 234 [1943].

²⁾ D. W. Kerst, Physic. Rev. 60, 47 [1941]; D. W. Kerst u. Serber, im Anschluß an vorst. Arbeit, Rev. sci. Instruments 13, 387 [1942], Amer. J. Physiol. 10, 219 [1942].

Wie bereits in der Aldehyd-Arbeit erwähnt wurde, kann die bei der Bestimmung kleiner SO₂-Mengen durch Anwesenheit kleiner Mengen CO₂ auftretende Schwierigkeit in der Erkennung des Umschlagpunktes bei der Titration durch Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat und Methylorange umgangen werden.

Dr. H. Lohfert, Brunsbüttelkoog.

Erwiderung.

Auf diesen Schriftsatz sche ich mich veranlaßt, folgendes zu erwidern:

1. Die Übereinstimmung der Aldehyd-Methode mit der Filtermethode, dadurch gekennzeichnet, daß gleiche Durchschnittswerte bei Serienanalysen erhalten werden, ist noch kein voller Beweis für ihre Brauchbarkeit, zumal die Einzelwerte sehr starke Streuung aufweisen.
2. Die Kritik der Formaldehyd-Methode ist nicht spekulativer Natur, wie Lohfert behauptet, sondern beruht auf stöchiometrischen Überlegungen, indem nachgewiesen wird, daß bei den Versuchen mit scheinbar brauchbaren Ergebnissen das Sulfit gegenüber dem Nitrit nicht im Unterschuß, sondern teilweise im Überschuß vorliegt, wodurch natürlich zwangsweise gute Werte erhalten werden müssen.
3. Nicht höchste Werte sind für die Richtigkeit einer Methode ausschlaggebend, sondern die Tatsache, daß genau dosierte und bestimmte SO₂-Mengen in der in den Gasen vorkommenden Verdünnung neben relativ hohen Stickoxyd-Konzentrationen quantitativ wiedergefunden werden.
4. Bezüglich der Gasgeschwindigkeit ist es jedem Fachmann eine Selbstverständlichkeit, daß nicht l/h, sondern die lineare Gasgeschwindigkeit maßgebend ist. Niedriges l/h-Verhältnis bedeutet nicht notwendigerweise kleine Gasgeschwindigkeit.
5. Bei hohen Stickoxyd-Konzentrationen von 100 g HNO₃·36⁰ Bé/m³ und darüber sind die nach jeder Methode erhaltenen SO₂-Werte problematischer Natur, weil sie in hohem Maße abhängen von der Länge der Zuleitung, der linearen Gasgeschwindigkeit und der Oberflächenbeschaffenheit, z. B. ob trocken oder feucht.
6. Nach der Aldehyd-Methode durchgeführte SO₂-Bestimmungen ergaben, daß der Farbumschlag bei Verwendung der angegebenen Indikatoren sehr undeutlich eintritt und schwer zu erkennen ist, so daß weitere Vergleichsversuche unterblieben. Dies ist ein schwerwiegender Nachteil, wenn man bedenkt, daß es sich um geringe SO₂-Mengen und große zu titrierende Flüssigkeitsmengen handelt. Außerdem ist der Umrechnungsfaktor hoch, was einen evtl. Fehler noch vergrößert.

Auf jeden Fall ist die SnCl₂-Methode an Genauigkeit, Einfachheit und Sicherheit der Ergebnisse unüberbittbar; die Filter- und Aldehyd-Methode können nur durch Vergleich mit obiger auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft werden.

Dipl.-Ing. P. M. Müller, Chem. Fabrik Curtius A.-G.

Die Polschuhe wurden aus radial angeordneten Dynamoblechen hergestellt und experimentell durch Aufstreichen von Eisenspänen in Lack korrigiert. Die benutzte Frequenz des Magnetisierungsstromes betrug 600 Hz. Die Elektronen werden in der ersten Viertelperiode der Schwingung beschleunigt, in der dritten Viertelperiode ebenfalls, aber anders herum; in der zweiten und vierten Viertelperiode geschieht nichts. Gegen Schluß der Beschleunigungs-Viertelperioden wurde bei der gewählten Anordnung das zentrale Feld gesättigt, während das Führungsfeld noch anstieg. So wurden die Elektronen in dem ringförmigen Entladungsgefäß nach innen geführt, wo sie auf ein Wolfram-Blech streifend auffielen.

Die entstehende Röntgenstrahlung wurde beobachtet. Die Intensität entsprach bei der ersten Anordnung 1 mg Ra bei einer Energie von 2 eMV. Nach neueren Berichten wurden mit einer anderen Apparatur 20 eMV erreicht, mit einer Intensität von 16 r/min in 1 m Abstand. Mit einer im Bau befindlichen Anlage sollen 100 eMV-Elektronen erzeugt werden.

KWI. für Medizinische Forschung, Heidelberg und Chemische Gesellschaft

Colloquium am 10. Juni 1943.

Vorsitzender: K. Freudenberg.

Prof. Dr. O. Th. Schmidt, Heidelberg: Aufklärung der Konstitution und Konfiguration der Digitalose.

Die Konstitution und Teile der Konfiguration der Digitalose sind von H. Kiliani im Sinne der Formel I angegeben worden. Dabei war für die Stellung der Methoxyl-Gruppe am C-Atom 2 maßgebend gewesen, daß Kiliani kein Osazon der Digitalose erhalten hatte. Die Aussagen über die räumliche Anordnung der C-Atome 2 und