

## Über Lederpflegemittel (Auszug) \*)

Von Dr.-Ing. HANS HERFELD

Aus der Deutschen Versuchsanstalt und Fachschule für Lederindustrie, Freiberg i. Sa., Direktor Prof. Dr. F. Stather

Die kriegsmäßige Verknappung an Leder zwingt dazu, nicht nur Leder bestmöglicher Beschaffenheit und größtmöglicher Lebensdauer herzustellen, sondern auch die Haltbarkeit durch Verwendung sachgemäßer Lederpflegemittel weitestmöglich zu fördern. Hierzu ist es einmal erforderlich, daß die Lederpflegemittel keine direkt schädlichen Stoffe für das Leder enthalten und damit keinen negativen Einfluß auf dessen Haltbarkeit ausüben. Darüber hinaus muß aber von Lederpflegemitteln gefordert werden, daß sie die Lebensdauer des damit behandelten Leders möglichst verlängern und damit auch einen positiven Einfluß auf seine Haltbarkeit ausüben. Wie dies durch entsprechende Auswahl der Rohstoffe und Einhaltung sachgemäßer Güterrichtlinien bei den verschiedenen Lederpflegemitteln erreicht wird, wird in dem vorliegenden Beiheft Nr. 53 zu der Zeitschrift des VDCh eingehend besprochen.

**Lederschwärzen** haben den Zweck, ungefärbt hergestellte Geräte und Bekleidungsstücke aus Leder vor Ingebrauchnahme oder während des Gebrauchs schwarz zu färben und dadurch die Haltbarkeit zu verlängern. Hierfür kommen in erster Linie sog. Blitzschwärzen in Frage, deren Aufbau allerdings während des Krieges weitgehend geändert wurde, da das Olein als Aufschlußmittel für die Nigrosinbase fehlt und Benzol, Xylol und Chlorkohlenwasserstoff an Stelle von Benzin und Alkohol als Lösungsmittel stärker mitverwendet werden, was sowohl bei der Herstellung der Produkte als auch im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit unbedingt berücksichtigt werden muß. Daneben werden zur Einsparung organischer Lösungsmittel heute in gewissem Umfang sog. Emulsionslederschwärzen hergestellt, die den Ersatz organischer Lösungsmittel durch Wasser in beträchtlichem Umfang, mindestens zu 40 % der indes. vorhandenen Lösungsmittel, gestatten und, wie in einer Reihe von Großversuchen einwandfrei gezeigt werden konnte, eine durchaus brauchbare Schwärzungswirkung besitzen, wenn gewisse Faktoren, die sich durch den andersartigen Aufbau ergeben, bei ihrer Anwendung berücksichtigt werden.

**Ledercremes** sind Lederpflegemittel mit spezifischer Oberflächenwirkung, die nicht nur den Zweck haben, die Oberfläche des Leders farbmäßig zu verschönern und dadurch dessen Tragdauer zu verlängern, sondern darüber hinaus auch durch Ausbildung eines Filmes auf der Lederoberfläche die Eigenschaften des Leders beeinflussen und einen gewissen Schutz gegenüber äußeren Einflüssen ausüben vermögen. Auch beim Aufbau der Ledercremes sind durch die kriegsbedingte Rohstofflage gewisse Änderungen erforderlich gewesen, doch ist es trotzdem auch heute möglich, einwandfreie Schuhcremes herzustellen, für die entsprechende Güterrichtlinien entwickelt wurden. Systematische Untersuchungen über die verschiedenen Typen von Schuhcremes<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß reine Wasser-

ware grundsätzlich unsachgemäße Ledercreme darstellt, da sie nicht nur keine pflegende Wirkung auf Leder besitzt, sondern darüber hinaus sogar schädlich zu wirken vermag. Als Konsumware ist ohne Zweifel die reine Ölware als günstigste Ledercreme anzusprechen, doch sind daneben auch Mischwaren mit äußerer Phase Wasser oder Öl einwandfrei einsetzbar, wenn sie gewisse Mindestmengen organischer Lösungsmittel enthalten. Daneben wird in gewissem Umfang auch Stangenware mit Ölzusatz eingesetzt, um das für Schuhcremes schwierig zu beschaffende Verpackungsmaterial einzusparen.

Auf dem Gebiet der **Lederfette** sind, durch die Kriegsverhältnisse bedingt, grundsätzliche Umstellungen dadurch notwendig gewesen, daß die vor dem Kriege vorwiegend verwendeten verseifbaren Öle und Fette tierischen und pflanzlichen Ursprungs nicht mehr zur Verfügung stehen und vorwiegend Mineralöle und -fette eingesetzt werden müssen, deren Verankerung im Leder wesentlich ungünstiger ist und die daher bei mechanischer Beanspruchung wesentlich stärker aus dem Leder herausgearbeitet werden. Außerdem haben sich unter den neuartigen klimatischen Verhältnissen des Ostfeldzuges für die Wärmehaltung neue Gesichtspunkte ergeben, die mit der unterschiedlichen Beeinflussung des Wärmeleitvermögens durch Ledercremes einerseits und Lederfette andererseits zusammenhängen und berücksichtigt werden mußten. Es liegen Untersuchungsergebnisse mit den heute vorwiegend in Frage kommenden Rohstoffen vor, die unter Berücksichtigung der vorstehenden Gesichtspunkte zu einer Entwicklung klarer Güterrichtlinien über Rohstoffeinsatz und Eigenschaften der heute hergestellten Lederfettungsmittel geführt haben.

Bei den **Lederimprägnierungsmitteln** stehen insbes. die Schuhzeugimprägnierungsmittel im Vordergrund des Interesses, die die Aufgabe haben, die Wasserdichtigkeit des Leders zu verbessern und im Falle der Behandlung von Sohlen auch deren Abnutzungswiderstand zu steigern. Mit den heute verfügbaren Rohstoffen sind eingehende Untersuchungen durchgeführt worden, die zu durchaus günstigen Ergebnissen geführt haben und einen sachgemäßen Einsatz der verfügbaren Rohstoffe bei klarer Einhaltung bestehender Güterrichtlinien gestatten. Klare Richtlinien sind schließlich auch für die Entwicklung von **Treibriemenpflegemitteln und -Adhäsionsmitteln** aufgestellt worden, die von dem Gesichtspunkt ausgehen, daß eine sachgemäße Adhäsion eines Riemens an der Scheibe nicht durch ein Verkleben des Riemens auf der Scheibe bewirkt werden darf, da dadurch der Riemen zusätzlich stark beansprucht und vorzeitig unbrauchbar wird. Eine sachgemäße Steigerung der Adhäsionskraft eines Riemens wird durch ein Riemenpflegemittel nur dadurch bewirkt, daß dieses das Leder weich und geschmeidig macht, so daß der Riemen beim Auflaufen auf die Scheibe sich an diese ansaugt und damit ein gutes Durchziehen bewirkt wird, ohne daß größere Kraftverluste auftreten und der Riemen übermäßig beansprucht wird. Damit wird die Unterscheidung in Pflegemittel und Adhäsionsmittel weitgehend überflüssig und ist in den heute bestehenden RAL-Bedingungen 890 B nur noch bedingt aufrecht erhalten worden.

Eingeg. 7. Juni 1944 [A. 36.]

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 53“ zusammen mit der Abhandlung Stather u. Herfeld, „Chemisch-technische Probleme zur Gerbstoffversorgung der deutschen Lederwirtschaft“ (s. S. 68). Das Beiheft hat einen Umfang von rd. 56 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 10. 4. 1945 Sonderpreis von 6,30 RM statt 8,40 RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, (15) Eislefeld in Thür.

<sup>1)</sup> Herfeld, H., R. Schubert u. W. Kalzenau, *Fette u. Seifen* 50, 576 [1943]; 51, 28 [1944].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Bestimmung kleinster Beryllium-Gehalte auf chemischem Wege

Von Prof. Dr. WERNER FISCHER und emer. Dr. JOSEF WERNET, Freiburg i. B.  
Chem. Universitätslaboratorium, Anorgan. Abteilung

Die Bestimmung spurenhafter Beimengungen ( $10^{-2}$ — $10^{-4}$  %), die heute nicht nur wissenschaftliches Interesse besitzt, sondern für manche technischen Probleme von geradezu ausschlaggebender Bedeutung geworden ist, wurde in größerem Umfang erst durch den Ausbau der spektrographischen Methoden ermöglicht. Es mehrten sich aber in letzter Zeit die Arbeiten, die diese analytische Aufgabe auf chemischem Wege zu lösen versuchen. Die Gründe, die zu dieser Entwicklung führten, sowie die Vor- und Nachteile beider Methoden sollen hier nicht erörtert werden. Eine Konkurrenz zwischen ihnen

ist möglich geworden, seitdem für die Mehrzahl der Elemente — meist colorimetrische — Verfahren bekannt geworden sind, die Mengen in der Größenordnung von  $1 \gamma$  zu bestimmen gestatten. Doch liegen bei vielen chemischen Spurenbestimmungen noch erhebliche Schwierigkeiten in den notwendigen vorbereitenden Trennungsoptionen, an deren Leistung bei der vorliegenden Aufgabe z. T. höchste Anforderungen gestellt werden. Selten ist eine Bestimmungsreaktion frei von Störungen durch andere Elemente, so daß erstens diese abgetrennt werden müssen. Zweitens ist aber meist auch eine

weitgehende Entfernung der in großem (bis über  $10^6$ -fachem) Überschuß anwesenden Hauptbestandteile, auch wenn diese die Bestimmungsreaktion an sich nicht beeinflussen, deswegen erforderlich, weil nur so die erforderliche Mindestkonzentration des zu bestimmenden Elements erreicht werden kann.

Die Ausarbeitung einer Spurenbestimmung auf chemischem Wege muß sich also auf folgende Punkte erstrecken: 1. Bestimmung des Elementes in reinen Lösungen. 2. Prüfung auf Störungen durch andere Elemente; diese hat sich praktisch auf das ganze periodische System zu erstrecken, weil im allgemeinen Falle mit der spurenhafte Gegenwart fast aller Elemente gerechnet werden muß und weil die für unseren Zweck notwendigen extrem empfindlichen Reaktionen schon durch solche Spuren gestört werden können. 3. Abtrennung a) der als störend erkannten Elemente, b) der in den zu untersuchenden Materialien in großem Überschuß zu erwartenden Elemente. Die bei einer solchen Untersuchung erzielten Ergebnisse werden fast stets über das spezielle Problem der Spurenanalyse hinaus von Bedeutung sein, die unter 3. genannten besonders auch für die präparative Chemie.

Unter diesen Gesichtspunkten haben wir die Bestimmung von kleinsten Beryllium-Gehalten in Silicaten, Tonerde-Mineralien und ähnlichen Stoffen untersucht.

### I. Die Bestimmung kleinster Beryllium-Mengen mit Chinalizarin.

Das am besten geeignete Verfahren zur Bestimmung kleiner Beryllium-Mengen dürfte die Reaktion mit Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxy-anthrachinon) nach *Hellmut Fischer* (1926<sup>1)</sup>) sein. Die rotviolette Farbe der Lösung dieses Farbstoffes in verd. Natronlauge wird durch Zusatz einer genügenden Menge Beryllium in ein reines Kornblumenblau verwandelt.

Diese Erscheinung läßt sich in verschiedener Weise zur quantitativen Bestimmung nutzbar machen. Die Ausfällung des blauen Farblacks mit anschließender colorimetrischer Bestimmung nach *H. Fischer* ist für unsere Zwecke ungeeignet, weil diese Arbeitsweise u. a. praktisch vollständige Abtrennung des Aluminiums und der Phosphorsäure voraussetzt. — Die sog. „colorimetrische Titration“ nach *H. Fischer* ist schon bei Mengen von 0,1 mg BeO mit erheblichen Fehlern<sup>2)</sup> bis 30% behaftet und für die uns interessierende Größenordnung nicht mehr anwendbar. Der an sich nicht ganz scharfe und schwierig erkennbare Farbumschlag verflacht nämlich mit abnehmender Beryllium-Konzentration immer mehr; nach unseren Erfahrungen sind Bestimmungen bei  $< 5 \gamma \text{ BeO/cm}^3$  praktisch nicht mehr durchführbar. Die Bestimmung kleinster Be-Mengen nach diesem Verfahren setzt also das Arbeiten in sehr kleinen Volumina voraus; dann aber ist die in Colorimetergefäßen unter Gleichhaltung der Volumina von Vergleichs- und Analysenlösung vorzunehmende Titration nur sehr umständlich und nicht mehr sicher ausführbar. Zahlreiche Erfahrungen die wir über die Konzentrationsabhängigkeit des Farbtons und der Breite des Farbumschlages bei der Titration sammeln, deuten alle darauf hin, daß die in verd. Natronlauge gelöste Be-Chinalizarin-Verbindung mit abnehmender Konzentration in die Komponenten dissoziiert, worauf bisher noch nicht hingewiesen worden ist. Verdünnt man z. B. eine blaue, natron-alkalische Be-Chinalizarin-Lösung mit Natronlauge der gleichen Konzentration, so wird der Farbton zunehmend rotstichiger und nähert sich schließlich demjenigen einer Be-freien Lösung von Chinalizarin.

Gerade diese Mischfarben, die als Folge von teilweiser Dissoziation der Be-Chinalizarin-Verbindung bei geringer Konzentration auftreten, lassen sich nun nach unseren Erfahrungen zur Durchführung einer einfachen und sicheren Bestimmung kleinster Beryllium-Mengen von etwa 2—50  $\gamma \text{ BeO}$  verwenden, wenn man nach der ältesten, primitiven colorimetrischen Methodik wie folgt verfährt:

Man bringt in einer Reihe von gleichen Küvetten (es genügen Präparatengläser mit flachem Boden von etwa 2 cm Dmr.) z. B. 0, 6, 12, 24, 36, 48  $\gamma \text{ BeO}$  in Form einer Chlorid- oder Nitrat-Lösung auf gleiche Volumina, z. B. von je 15 cm<sup>3</sup> und gleiche Konzentration an NaOH ( $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$ ). Die Analysenlösung wird in gleicher Weise behandelt. Alle Lösungen werden dann gleichzeitig<sup>4)</sup> mit je 0,4 cm<sup>3</sup> einer höchstens 1 Tag alten 0,05%igen Lösung von

Chinalizarin<sup>5)</sup> in  $\frac{1}{3}$  NaOH<sup>6)</sup> versetzt. Zum Farbvergleich wird die ganze Küvettenreihe bei gleichmäßiger, diffuser, aber möglichst heller Beleuchtung vor einem weißen Hintergrund entweder bei seitlicher oder senkrechter Durchsicht beobachtet; in letzterem Falle dürfen die Gläser wegen Schattenbildung nicht unmittelbar auf dem weißen Untergrund aufstehen. Die Vergleichslösungen mit 0—48  $\gamma \text{ BeO}$  zeigen eine recht gleichmäßige Farbtonabstufung von Violett nach Blau, die zwischen 36 und 48  $\gamma \text{ BeO}$  schon etwas verflacht und bei weiterer Erhöhung des Gehaltes asymptotisch zu einem reinen Blau führt<sup>7)</sup>. In diese Reihe lassen sich die Analysenlösungen einordnen; dabei können auch Zwischenwerte noch überraschend gut geschätzt werden, bei größeren Gehalten mit einem Fehler von etwa  $\pm 3 \gamma$ , bei kleinen etwa  $\pm 1 \gamma \text{ BeO}$ .

Diese Arbeitsweise bietet folgende Vorteile: Man kann die Analysenlösung gleichzeitig mit der ganzen abgestuften Vergleichsreihe betrachten, wobei sich besonders eine falsche Einordnung sehr deutlich bemerkbar macht, so daß noch kleinere Farbtonunterschiede erkannt werden können, als es beim Vergleich der Analysenlösung mit nur einer Vergleichslösung im Colorimeter möglich ist; man kann ferner mit beiden Augen beobachten und nach Bedarf den Standpunkt wechseln. Dies alles macht die Entscheidung sehr sicher und vermeidet Ermüdung der Augen, die uns bei der colorimetrischen Titration sehr störte.

Unsere Erfahrungen über den Einfluß der NaOH-Konzentration stehen im wesentlichen in Einklang mit denen von *H. Fischer* und von *Rienäcker*. Lösungen, die  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  an NaOH sind, liefern die günstigste Farbabstufung der Vergleichsreihe und zugleich die beste Empfindlichkeit; bei 1—2  $\gamma \text{ BeO}$  beobachteten wir bei der beschriebenen Arbeitsweise noch deutlich positive Reaktion. Sowohl in  $\frac{1}{3}$  als auch in  $\frac{1}{4}$  NaOH werden die Be-freien Lösungen etwas blau-, die Be-reichen Lösungen etwas rotstichiger als in  $\frac{1}{3}$  und damit die Farbtonabstufung, Empfindlichkeit und Fehlergrenze ein wenig ungünstiger. Doch ist dieser Einfluß so gering, daß eine Abweichung der NaOH-Konzentration um etwa  $\pm 20\%$  zwischen den einzelnen Lösungen einer Vergleichsreihe noch ohne Bedeutung ist.

### II. Das Verhalten anderer Elemente bei der colorimetrischen Be-Bestimmung.

Es wurde erstens die Mehrzahl der Elemente daraufhin geprüft, ob sie mit alkalischer Chinalizarin-Lösung eine störende Reaktion ergeben. Diejenigen, die dies nicht tun, könnten aber noch die Reaktion des Be mit dem Chinalizarin beeinträchtigen. Wir haben zweitens auch dies geprüft, uns aber auf die Elemente beschränkt, die bei dem unten beschriebenen Trennungsgang in nennenswerter Menge das Be begleiten können.

#### 1. Reaktion anderer Elemente mit alkalischer Chinalizarin-Lösung.

Zur Prüfung dieser Frage brachte man bestimmte Mengen der unten angegebenen Verbindungen auf ein Volumen von 16 cm<sup>3</sup> und eine NaOH-Konzentration von  $\frac{1}{4}$ . Da die Lösungen dieser Verbindungen z. T. infolge von Hydrolyse sauer bzw. basisch waren, titrierte man zuvor eine gleich große Probe der Lösung gegen Phenolphthalein und berücksichtigte das Ergebnis bei Einstellung der gewünschten Alkalität. Nach Zusatz von 0,4 cm<sup>3</sup> 0,05%iger Chinalizarin-Lösung verglich man die Probe mit einer wie oben bereiteten, ebenfalls  $\frac{1}{4}$  alkalischen Reihe von Vergleichslösungen mit 0, 6 und 12  $\gamma \text{ BeO}$ .

Störungen treten selbstverständlich bei solchen Stoffen auf, die mit NaOH Fällungen ergeben. Viele Hydroxyd-Fällungen lassen sich aber durch Tartrate verhindern. *H. Fischer* hat gezeigt, daß man so z. B. Be neben Fe bestimmen kann, daß aber Tartrate in Gemeinschaft mit Al den Farbton der Chinalizarin-Lösung ändern. Wir prüften deshalb die Mehrzahl der Elemente auch bei Gegenwart von — meist 40 mg — Seignettesalz. Ergebnisse bei diesem Zusatz sind im folgenden durch + S. gekennzeichnet, während — S. Abwesenheit von Seignettesalz und  $\pm$  S. keine erhebliche Abhängigkeit der Beobachtungen von diesem Zusatz bedeutet. — Soweit nicht besonders vermerkt, wurden die geprüften Elemente in Form ihrer Chloride angewandt. Nschl. bedeutet Auftreten eines Niederschlages.

a) Verhältnismäßig groß ist die Zahl der Elemente, die unter den obigen Bedingungen eine ähnliche Blaufärbung wie Be ergeben. Im folgenden ist angegeben, wieviel Milligramm dieser Elemente eine ungefähr ebenso starke Veränderung des Farbtons nach Blau hervorrufen wie 2—4  $\gamma \text{ BeO} = \sim 1 \gamma \text{ Be}$ .

Li  $\pm$  S. 5—10. Mg — S. 0,005; bei höherer Konz. Nschl. + S. 0,002. Ca  $\pm$  S. 5—10, Nschl. Ce — S. 0,002; + S. wechsell. (s. unten) Ytterdengemisch + S. 0,03. La + S. 0,05. Ce (als  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ) + S.  $\ll$  3. Th + S. 2. Co + S. 0,01. Ni + S. 0,05. Pt — S. 0,2; + S. rotstichig, verbläut in 5 min. Hg(I) und Hg(II) (als Nitrate)  $\pm$  S. 2.

<sup>5)</sup> Wir verwendeten ein frisches und ein mehrere Jahre altes Präparat; beidestammten von der Firma *Merck* und verhielten sich bei den Versuchen gleich.

<sup>6)</sup> Nicht in stärkerer NaOH lösen und dann verdünnen!

<sup>7)</sup> Nach der von *H. Fischer* für den blauen Komplex angegebenen Zusammensetzung von BeO : 1 Chinalizarin sollte eigentlich schon die Mischung mit 36  $\gamma \text{ BeO}$  rein blau sein. Daß diese Farbe bei der von uns angewandten Verdünnung nur allmählich bei höheren Be-Gehalten erreicht wird, läßt sich wieder als Folge von Dissoziation des Komplexes deuten.

<sup>1)</sup> Vgl. *R. Fresenius u. G. Jander*: Handbuch d. analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. IIa, S. 48 bis 54. Im folgenden ohne Zitat angeführte Literaturangaben sind in diesem Handbuchartikel referiert. Vgl. ferner *A. S. Komarowsky u. J. M. Korenman*, *Z. analyt. Chem.* 94, 247 [1933].

<sup>2)</sup> Vgl. *H. Fischer*, *Wiss. Veröff. Siemens-Werken* 5, 115 u. 118 [1926]. Die geringere Fehlergrenze, die *H. Fischer*, *Z. analyt. Chem.* 73, 54 [1928], später erzielte, konnten wir nicht erreichen.

<sup>3)</sup> Das Volumen kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen, etwa 5—25 cm<sup>3</sup>, beliebig gewählt werden, muß nur innerhalb einer Vergleichsreihe konstant sein. Je nach der Größe dieses Volumens variiert man zweckmäßig auch die Menge der zugefügten Chinalizarin-Lösung.

<sup>4)</sup> Die Färbung bleicht langsam aus, doch sind gleichzeitig angesetzte Lösungen noch nach  $\frac{1}{2}$  h, meist sogar wesentlich länger, ohne Störung vergleichbar; direktes Sonnenlicht ist jedoch zu vermeiden. Die Geschwindigkeit des Ausbleichens wird durch die Gegenwart einiger anderer Elemente z. T. stark beeinflusst.

Nschl. Pb (als  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )  $\pm$  S. 2–5, Nschl. Bi (als Nitrat)  $\pm$  S. 5, verblaßt bald, Nschl. — Lanthaniden, Y, Th, Co, Ni ergeben auch — S. eine Blaufärbung, außerdem bei höherer Konzentration Nschl. — Bei Sc, Hg und Pb entwickelt sich die Blaufärbung langsam im Verlauf einiger Minuten. — Eigentümlich ist das Verhalten von Sr und Ba. 0,05 mg Sr  $\pm$  S. ergeben eine ähnliche Blaufärbung wie 1  $\gamma$  Be, die mit steigenden Sr-Mengen zunächst etwas zu-, dann aber wieder abnimmt und bei 10 mg Sr praktisch verschwindet. 1 mg Ba  $\pm$  S. ergibt eine Blaufärbung wie etwa 1  $\gamma$  Be. Bei größeren Mengen verstärkt sich die Blaufärbung. Dies gilt jedoch nur, wenn man die Chinalizarin-Lösung zur alkalischen Ba-Lösung fügt. Setzt man hingegen zu einer so bereiteten blauen Lösung nachträglich, also nach der Chinalizarin-Zugabe, noch mehr Ba-Lösung hinzu, so wird der Farbton nunmehr merkwürdigerweise wieder rotstichiger. Auch in einigen anderen Fällen, z. B. bei Sc, hat die Reihenfolge bei der Mischung einen Einfluß auf den Farbton.

Wie man sieht, rufen Mg, seltene Erden, Co und Ni in ähnlich empfindlicher Weise eine Blaufärbung hervor wie Be. Diese Elemente müssen also vor der Be-Bestimmung besonders sorgfältig entfernt werden. Andererseits kann man jene Erscheinung auch zum Nachweis und zur Bestimmung der fraglichen Elemente ausnutzen. Das ist für Mg allgemein bekannt. Die Reaktion mit Sc beobachtete erstmals G. Beck<sup>7)</sup>; sie läßt sich, wie wir feststellten, im Anschluß an den unten beschriebenen Trennungsgang zu einer Bestimmung geringer Sc-Gehalte von Mineralien verwenden. Die Blaufärbung durch Co und Ni ist in der Literatur merkwürdigerweise noch nicht erwähnt worden<sup>8)</sup>.

Bei den Elementen, die erst in größerer Menge eine Blaufärbung bewirken, wie z. B. Li und Erdalkalien, lag die Vermutung nahe, daß eine Verunreinigung z. B. durch Mg vorliegen könne. Deshalb wurden diese Versuche mit 2–3 möglichst reinen Präparaten verschiedener Herkunft durchgeführt, von denen je eines nochmals durch mehrfache Umkristallisation gereinigt worden war; doch erhielt man dabei keine unterschiedlichen Ergebnisse. Außerdem trat die Blaufärbung auch auf, wenn man z. B. LiCl oder  $\text{BaCl}_2$  mit NaOH schmolz, mit Wasser aufnahm und filtrierte; dabei wäre Mg sicher entfernt worden.

b) Störungen anderer Art. Die Zahlen bedeuten Milligramm des betreffenden Elementes, die bei der oben beschriebenen Arbeitsweise in 16 cm<sup>3</sup> enthalten waren.

Alle farbigen Stoffe stören in höherer Konzentration durch ihre Eigenfarbe. Da man hierauf schon vor dem Chinalizarin-Zusatz aufmerksam wird, erübrigte sich für uns eine gesonderte Prüfung, zumal bei dem unten beschriebenen Trennungsgang von diesen Stoffen allein das Chromat-Ion das Be begleitet.

Eine Niederschlagsbildung erfolgt  $\pm$  S. bei: Mn (als  $\text{MnCl}_2$ ) 1 mg (nebst Verfärbung nach Schmutzgrün); Ag (als  $\text{AgNO}_3$ ) 1; Cd  $\sim$  1–5. Nschl. tritt — S. auf bei: Zr 1, Hf 1 und Cu(II) 1; schon kleinere Zr- und Hf-Mengen ( $\sim$  0,05) färben rotstichig, + Stärker als — S. Ähnlich verhält sich  $\text{FeCl}_3$ , es wird + S. durch 0,1 mg Fe die Farbstofflösung ein wenig rotstichig, durch 10 mg bräunlich verfärbt. Schon 1 mg Ti als  $\text{TiNO}_3$  gibt + S. eine blaugrüne Färbung, als  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$  Nschl. 1 mg Sn (als  $\text{SnCl}_2$  oder als Natriumstannat) stört  $\pm$  S. nicht, während größere Mengen — S. Nschl. ergeben, + S. den Farbstoff etwas rotstichig verfärbt. 1 mg U (als  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) gibt — S. schmutzgrünen Nschl., 2 mg rufen + S. noch keine Störung hervor.

Ammonium-Salze setzen nach H. Fischer die Empfindlichkeit der Reaktion herab.

In Übereinstimmung mit Rienäcker, aber teilweise abweichend von H. Fischer, stellten wir fest, daß — S. kleine Aluminium-Mengen nicht stören, daß aber etwa ab 2 mg Al die Chinalizarin-Lösung mit steigender Al-Menge zunehmend etwas rotstichig wird. Während S. allein keine Farbtonverschiebung erzeugt (s. unter c), ruft schon 0,1 mg Al + S. deutliche Rotstichigkeit hervor, worauf H. Fischer bereits hinwies; die Verfärbung steigert sich sowohl mit wachsender Al- als auch S.-Konzentration. — Titan (als  $\text{TiCl}_4$ ) lieferte uns — S. bei  $\sim$  0,05 mg schwache Rotfärbung, bei wechselnden Mengen in der Größenordnung von 1 mg Nschl., während Rienäcker keine Störung feststellte; dieser Unterschied dürfte auf nicht reproduzierbares kolloidchemisches Verhalten des Titanhydroxyds zurückzuführen sein. + S. verhält sich Titan wie Aluminium, doch ist die Rotfärbung noch stärker.

c) Keine Störungen durch Niederschlagsbildung bzw. Verfärbung fanden wir  $\pm$  S. bei folgenden Verbindungen (die Zahlen geben die angewandte Stoffmenge in Milligramm der angegebenen Formel an):

$\text{NaNO}_3$  6000,  $\text{KCl}$  2000,  $\text{RbCl}$  2,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  0,5–50,  $\text{NaVO}_3$  2–200,  $\text{VOCl}_3$  0,4,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  20–200,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  1–10,  $\text{ZnCl}_2$  2–20,  $\text{GaCl}_3$  2–25,  $\text{InCl}_3$  2–20,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  40–200,  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  0,2–20,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  70,  $\text{As}_2\text{O}_3$  1–150,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  2–250,  $\text{SbCl}_3$  2–20,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  20,  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  20, NaF 500, NaCl 5000, Seignettesalz  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  25–1200, bez. Carbonaten s. u.

Da Niob-, Tantal- und Antimon(V)-Verbindungen bei der Zugabe zu der alkalischen Probelösung weitgehend gefällt werden, prüfte man auf eine Störungsmöglichkeit durch diese Elemente in Anlehnung an den unten entwickelten Trennungsgang in der Weise, daß man je 10–20 mg  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  mit so viel NaOH im Silber-Tiegel schmolz, daß nach dem Aufnehmen mit Eis  $\pm$  S. 15 cm<sup>3</sup> einer  $\frac{1}{4}$  alkalischen Lösung entstanden, die nach dem Filtrieren in der üblichen Weise untersucht wurden. 15 mg  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  wurden in gleicher Weise + S. behandelt. In keinem dieser Fälle wurde eine Störung beobachtet, wobei es im Hinblick auf die unten beschriebene Arbeitsweise gleichgültig ist, ob dies darauf zurückzuführen ist, daß jene Elemente mit Chin-

alizarin nicht reagieren, oder darauf, daß nur verschwindende Beträge in Lösung gehen.

## 2. Einfluß anderer Elemente auf die Beryllium-Chinalizarin-Verbindung.

Es wurde jeweils eine Lösungsreihe mit 0, 6, 12 ... 48  $\gamma$   $\text{BeO}$  verglichen mit einer gleichen Reihe, die außerdem den zu prüfenden Stoff enthielt; die Angaben über die angewandte Menge beziehen sich im folgenden stets auf das 15 cm<sup>3</sup> betragende Volumen einer Einzellösung.

800 mg NaCl verändern die durch steigende Be-Mengen hervorgerufene Farbtonabstufung nicht merklich. 500 mg NaF verhalten sich ebenso; jedoch flockte nach  $\sim$  5 min ein blauer Niederschlag aus (vgl. dagegen H. Fischer). 500 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verfärbten alle Lösungen sehr wenig nach Blau. 10 mg  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  stören nicht, während 100 mg den Farbton Be-ärmer Lösungen etwas nach Rot, den Be-reicher Lösungen nach Blau verschieben, so daß bei der Schätzung des Be-Gehaltes Fehler bis zu 25 % auftreten können. Im gleichen Sinne und etwa ebenso stark wirken 150 mg  $\text{NaVO}_3$ , während 650 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  durchweg eine eben deutliche Rotverschiebung hervorrufen.

Demnach ist ein erheblicher Chlorid-Gehalt der Analysenlösungen ohne Bedeutung; auch Fluorid stört nicht, wenn man den Farbvergleich rasch durchführt. Auf kleine Gehalte an Sulfat, Phosphat, Vanadat und Molybdat braucht keine Rücksicht genommen zu werden, während man die Wirkung größerer Gehalte der Analysenlösung an diesen Anionen dadurch unschädlich machen kann, daß man den Lösungen der Vergleichsreihe eine gleich große Menge dieser Stoffe zufügt. Das gleiche gilt für kleinere Chromat-Gehalte.

Während wenige Milligramm Aluminium den Farbton der Be-haltigen Lösungen ebenso wenig verändern wie den Be-freier, ist es zweckmäßig, bei 10 und mehr Milligramm Al wegen der dann allgemein auftretenden schwachen Rotverschiebung auch den Vergleichslösungen einen größenordnungsmäßig gleichen Al-Gehalt zu geben. — Für den Fall einer Be-Bestimmung neben Titan muß dieses wegen seiner Fällbarkeit durch NaOH mittels Seignettesalz (S.) in Lösung gehalten werden. Jedoch bewirkt die Kombination von S. mit Titan und ebenso mit Aluminium durchweg eine erhebliche Rotverschiebung, wie es für Be-freie Lösungen schon erwähnt wurde; dabei wird die Abstufung im Farbton bei kleinen Be-Gehalten ungünstiger, während sie im Gebiet von 30–50  $\gamma$  etwas deutlicher wird. Eine Bestimmung nicht zu kleiner Be-Mengen ist deshalb auch neben S. und Ti bzw. Al möglich, wenn man den Vergleichslösungen diese Stoffe in etwa  $\pm$  20 % gleichen Mengen zusetzt. Bei  $>$  10 mg Al neben 100 mg S. bzw.  $>$  1,5 mg Ti neben 150 mg S. wird die Farbtonabstufung allerdings bereits merklich undeutlicher. Da eine Steigerung des Tartrat-Gehaltes allein bei unveränderter Ti- bzw. Al-Konzentration die Störung verstärkt, muß man den S.-Zusatz möglichst niedrig halten. Der Mindestbetrag, der eine gewisse Titan-Menge gerade in Lösung zu halten vermag, ist aber nicht genau reproduzierbar; der Fällungsbeginn hängt von Zufälligkeiten ab; für 0,5 mg Ti in 15 cm<sup>3</sup> genügen aber meist 50 mg Seignettesalz.

Wichtig erschien schließlich die Frage, ob ein zufällig hoher Carbonat-Gehalt der verwendeten Natronlauge von Einfluß ist. Es wurden zwei Vergleichsreihen nach S. 3 mit 0–36  $\gamma$   $\text{BeO}$  hergestellt, von denen die eine wie üblich 0,3 n an NaOH, die andere 0,1 n an NaOH, zusätzlich aber 0,1 n an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  war. Selbst bei diesem relativ hohen Carbonat-Gehalt ergab sich nur eine kaum erkennbare Farbtonverschiebung nach Blau.

Zu einem kleinen Teil der in diesem Kapitel mitgeteilten Beobachtungen liegen vergleichbare Angaben in der Literatur<sup>1)</sup> vor; sie decken sich im allg. mit unseren Befunden, größere Abweichungen bestehen nur gegenüber einigen Angaben von Komarowsky u. Korenman. Größer, als aus der Literatur zu ersehen war, ist insbes. die Zahl der störenden Elemente; doch lassen sich diese, wie in Kap. III gezeigt werden wird, durch eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Operationen praktisch vollständig vom Beryllium abtrennen.

## III. Abtrennung der störenden Elemente und Konzentrierung des Berylliums.

Kieselsäure hindert an sich die Be-Bestimmung nicht. Sie muß aber trotzdem entfernt werden, weil sekundäre Störungen auftreten können, wenn man diesen Bestandteil in den weiteren Trennungsgang hineinschleppt; so ist z. B. der  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag (s. u.) bei Gegenwart von Kieselsäure sehr schlecht zu filtrieren. Die Entfernung der Kieselsäure kann auf dem üblichen Wege erfolgen. — Bei einer evtl. Abtrennung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Elemente sind Verluste an Beryllium nicht zu befürchten. — Der eleganteste Weg, das Beryllium verlustlos von beliebig großen Eisen-Mengen zu befreien, ist zweifellos das Ausäthern aus salzsaurer Lösung nach Rothe, weil dabei Adsorption, Okklusion usw. sicher nicht auftreten können. — Zwar kann man das Beryllium mit Chinalizarin noch neben einem  $10^3$ – $10^4$ -fachen Überschuß an Aluminium bestimmen, wenn man auch die Vergleichs-

<sup>7)</sup> Mikrochim. Acta [Wien] 2, 11 [1937].

<sup>8)</sup> H. Fischer spricht nur von der Störung durch die Eigenfarbe. Die von ihm vorgeschlagene Tarnung durch KCN beseitigt auch die Blaufärbung des Chinalizarins durch Ni, so daß dann eine Be-Bestimmung wohl möglich ist. Co verhält sich komplizierter.

ösungen mit Al versetzt. Doch mußten wir u. U. mit noch größeren Al-Mengen rechnen, und außerdem wird auch schon durch mittlere Al-Gehalte der weitere Trennungsgang langwieriger und weniger sauber und das Ergebnis unsicher, wenn man die Hauptmenge des Al nicht zuvor abtrennt. Zur Scheidung des Berylliums von solch großen Aluminium-Mengen besitzen wir ein sehr leistungsfähiges Verfahren in der Fällung als  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nach *Gooch* u. *Havens*<sup>9)</sup> durch Sättigen der Lösung mit  $\text{HCl}$ -Gas. Da für unsere Zwecke ein beim Be verbleibender Rest von etwa 1 mg Al belanglos ist, kann man die Fällung aus wäßriger Lösung ohne Zusatz von Äther vornehmen. Das hat den Vorteil, daß man das meist ebenfalls in erheblichem Überschuß vorhandene Titan im gleichen Arbeitsgang nach *Seidel*<sup>10)</sup> abtrennen kann, indem man die Lösung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, so daß bei der Sättigung mit  $\text{HCl}$  die Abscheidung des Titans als  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  bis auf einen Rest von 1,5 mg Ti je 100 cm<sup>3</sup> erfolgt. Während andere Autoren<sup>11)</sup> eine oder sogar zwei Umfällungen des Aluminiumchlorid-Niederschlags zur vollständigen Gewinnung des Berylliums für notwendig halten, konnten wir unter den Arbeitsbedingungen von *W. Fischer* u. *Seidel* deren gute Trennungsergebnisse bestätigen. (Vgl. S. 73, wonach eine einfache Fällung ausreicht.)

Durch anschließende Ammoniak-Fällung können die störenden zweiwertigen Metalle und die Alkalien entfernt werden. Wenn andere durch  $\text{NH}_3$  fällbare Elemente fehlen, soll wenigstens für die Gegenwart von etwas Eisen gesorgt werden; denn dann stellten wir stets quantitative Abscheidung selbst kleinster Be-Mengen fest, während die vollständige Fällung reiner Be-Lösungen durch  $\text{NH}_3$  nach einigen Autoren Schwierigkeiten bereiten soll<sup>12)</sup>. Bei dieser Fällung werden etwa noch vorhandene Reste von Al und Ti sowie einige meist nur in geringer Menge vorhandene Elemente (z. B. seltene Erden) vollständig mit abgeschieden und auch von den zweiwertigen Elementen kleine Teile mitgerissen. Da diese fast alle die Be-Bestimmung stören, müssen sie ebenso wie das Eisen zuvor entfernt werden.

Diese Trennungserzielte man, zumal die Menge der Hydroxyd-Fällung meist sehr gering ist, leicht und quantitativ, wenn man den Hydroxyd-Niederschlag im Silber-Tiegel verascht (wobei die die Be-Bestimmung ebenfalls beeinträchtigenden Ammonium-Salze entfernt werden), mit Ätznatron schmilzt und nach *Rienacker*<sup>13)</sup> mit Eis aufnimmt, wodurch die Hydrolyse des Beryllats vermieden wird. Eisen, Zirkon, seltene Erden u. a. bleiben in kompakter, wenig adsorbierender Form zurück; auch Reste von Mg, Erdalkalien, Co und Ni usw. bleiben (z. T. als Carbonate) ungelöst, u. zw. — wie es *Rienacker* schon für Mg feststellte — so vollständig, daß, obwohl diese Stoffe z. T. schon in Spuren Beryllium vortäuschen können, jede Störung vermieden wird; vgl. die Kontrollversuche in Kap. V. Wenn man bei der Ätznatron-Schmelze für die Gegenwart weniger Milligramm Fe sorgt, wird außerdem der geringe Titan-Rest, der bei der  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ -Fällung in Lösung verbleibt, vollständig vom Niederschlag zurückgehalten.

So gelangt man zu einer natronalkalischen Endlösung, wie sie für die Chinalizarin-Reaktion gefordert wird. Außer dem gesamten Beryllium enthält die Lösung nur noch wenige Bestandteile des Ausgangsmaterials und diese im allg. nur teilweise (vornehmlich Phosphat, Vanadat, Chromat). Nur das letztere stört schon in kleinen Mengen durch seine Eigenfarbe; vgl. hierzu die Bemerkungen unter „Sonderfall b“.

#### IV. Arbeitsvorschrift.

1. Die Einwaage soll möglichst so bemessen werden, daß sie mehr als 10—15 γ BeO enthält. Die Angaben über Reagensmengen usw. sind im folgenden auf eine Einwaage von ~2 g bezogen. Nach zweckmäßigem Aufschluß (mit Säure, Natriumcarbonat- oder pyrosulfat-Schmelze<sup>14)</sup>) wird die Kieselsäure wie üblich unlöslich gemacht (einmalige Abscheidung genügt), abgetrennt, mit  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  verflüchtigt, der Rückstand mit Na-Pyrosulfat aufgeschlossen und mit der Hauptlösung vereinigt.

2. Die Lösung wird bis zum Kristallbrei eingedampft, wobei beginnende Hydrolyse auf jeden Fall vermieden werden muß;

war mit Schwefelsäure aufgeschlossen worden, so erhitzt man bis zum Rauchen und entfernt den Säureüberschuß bis auf wenige Kubikzentimeter. Man nimmt mit etwa 100 cm<sup>3</sup> 20%iger Salzsäure auf und schüttelt zur Entfernung des Eisens einmal mit einem der Wasserschicht gleichen Volumen Äther, dann noch dreimal mit geringeren Mengen aus. Der Äther braucht nicht mit Salzsäure zurückgewaschen zu werden, so daß man zweckmäßig das früher beschriebene<sup>15)</sup> einfache Gerät (oder einen gewöhnlichen Stehkolben) verwendet.

3. Die Wasserschicht wird vom Äther befreit und eingengt. Falls mehr als einige Zehntel Milligramm durch  $\text{H}_2\text{S}$  fällbarer Elemente, die die Be-Bestimmung stören, zu erwarten sind, auf alle Fälle, wenn beim Aufschluß Platin in Lösung gegangen sein kann, wird eine  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung eingeschaltet.

4. Die Lösung wird vom  $\text{H}_2\text{S}$  befreit, auf 70—80 cm<sup>3</sup> eingengt, mit 4,0 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt<sup>16)</sup> und bei 0° unter Rühren mit  $\text{HCl}$ -Gas von Atmosphärendruck gesättigt<sup>17)</sup>. Man filtriert durch eine Glasfritte G3 und wäscht gut, mindestens 8mal mit kleinen Mengen (5—8 cm<sup>3</sup>) einer eiskühlten, bei 0° mit  $\text{HCl}$ -Gas gesättigten Salzsäure, die je 100 cm<sup>3</sup> 4 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthält. Filtration und Auswaschen erfordern bei richtiger Beschaffenheit der Fällung  $\frac{1}{4}$  bis höchstens  $\frac{1}{2}$  h; bei längerer Dauer, die durch Gegenwart von kolloider Kieselsäure oder von Fluoriden bewirkt werden kann, sind Erwärmung und Löslichkeitserhöhung des Niederschlags zu befürchten.

5. Das Filtrat wird durch Einengen vom Säureüberschuß weitgehend befreit, auf etwa 50 cm<sup>3</sup> verdünnt und, falls das Eisen beim Ausäthern fast völlig entfernt wurde, mit einer Lösung von wenigen Milligramm  $\text{FeCl}_3$  versetzt. Man macht die siedende Lösung gegen Methylrot ammoniakalisch, läßt etwa 1 h abkühlen, filtriert nach Kontrolle der ammoniakalischen Reaktion und wäscht mit heißer, gegen Methylrot ammoniakalischer 2%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Das Filtrat wird über Nacht stehengelassen und ebenfalls nach Kontrolle der ammoniakalischen Reaktion auf eine evtl. Nachfällung geprüft.

6. Der Niederschlag wird in einem kleinen Silber-Tiegel, der in einem Porzellanschutztiegel steht, verascht und mit etwa 0,4 g Ätznatron  $\frac{1}{4}$  h, zuletzt bei schwacher Rotglut, geschmolzen. Man läßt unter Drehen die Schmelze an der Tiegelfwand erstarren und nimmt dann unter äußerer Eiskühlung mit ~5 g klein gestoßenem Eis auf, fügt, sofern die Lösung durch Manganat grün gefärbt ist, einen oder wenige Tropfen Alkohol hinzu, beschleunigt die Auflösung durch Umschwenken des Tiegels und filtriert bald in einen 25 cm<sup>3</sup>-Meßkolben, spült zweimal mit wenig Eis nach, wäscht mit einer zimmerwarmen Lösung von ~0,1 g NaOH und dann mit wenig Wasser, bis der Meßkolben bis zur Marke gefüllt ist.

7. 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark sauer gemacht und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Titan geprüft<sup>18)</sup>; fällt die Probe positiv aus, so wird die Menge colorimetrisch geschätzt. Wenn die vorausgesetzten Trennungsoptionen fehlerfrei durchgeführt wurden findet sich hier kein Titan; andernfalls verfähre man nach „Sonderfall a“. — Weitere 2 cm<sup>3</sup> der Lösung werden mit  $\frac{n}{10}$  Säure gegen Methylrot titriert. — Dann werden 10 cm<sup>3</sup> der Lösung mit der auf Grund der Titration berechneten Menge  $\frac{n}{2}$ -NaOH bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie Wasser versetzt und so auf 15 cm<sup>3</sup> und eine NaOH-Konzentration von  $\frac{n}{3}$  gebracht und (s. oben) mit einer  $\frac{n}{3}$  alkalischen Vergleichsreihe durch die Chinalizarin-Reaktion verglichen. Hierbei können Mengen bis herab zu 1—2 γ BeO erfaßt werden; das entspricht 3—5 γ BeO in der Einwaage oder  $2 \cdot 10^{-4}\%$  bei 2 g Einwaage; durch Erhöhung der Einwaage kann die Grenze nach noch kleineren Gehalten verschoben werden. — Die restliche Lösung im Meßkolben dient zu einer Kontrolle. Ist der BeO-Gehalt höher als 40 γ in 10 cm<sup>3</sup>, so wiederholt man die Bestimmung mit kleineren Anteilen der Lösung.

Sonderfall a. Hat man die Abscheidung des Titans nach Ziffer 4 nicht durchgeführt oder war bei Operation 6 zu wenig Eisen zugegen, so daß einige Zehntel Milligramm Titan in die Endlösung gelangt sind, so versetzt man die Analysenlösung vor der Chinalizarin-Zugabe mit etwas Seignettesalz-Lösung und verwendet gleich viel Seignettesalz enthaltende Vergleichslösungen, denen man je — auf ~20% genau — die gleiche Titan-Menge und 0,5 mg Al, beide in Form von Chlorid-Lösungen, zufügt. Dabei ist zur Vermeidung einer Ti-Fällung folgende Reihenfolge einzuhalten: Seignettesalz-, Titan-, Aluminium-Lösung, Wasser, NaOH, Chinalizarin-Lösung. Man ermittelt vorher, wieviel Wasser und NaOH notwendig sind, damit das Endvolumen von 15 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{3}$  an NaOH ist.

Sonderfall b. Enthält das Ausgangsmaterial viel Titan, so läßt sich eine Hydrolyse seines Chlorids beim Eindampfen nach Ziffer 1—4 nicht ganz vermeiden. Die Hydrolysenprodukte können Beryllium adsorptiv binden; außerdem wird hydrolysiertes Titan, wenn es kolloid gelöst ist, bei der  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ -Fällung (Ziffer 4)

<sup>9)</sup> *W. Fischer* u. *W. Seidel*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 333 [1941].

<sup>10)</sup> *W. Seidel* u. *W. Fischer*, ebenda **247**, 367 [1941].

<sup>11)</sup> *H. V. Churchill*, *R. W. Bridges* u. *M. F. Lee*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **2**, 405 [1930]; *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **10**, Heft 2, S. 8 [1931].

<sup>12)</sup> *R. Fresenius* u. *G. Jander*: Handbuch d. analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. IIa, S. 19ff.

<sup>13)</sup> *G. Rienacker*, Z. analyt. Chem. **88**, 29 [1932].

<sup>14)</sup> Man vermeide es, mit K-Salzen, z. B.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , aufzuschließen, weil sonst beim Filtrieren der Fällung mit  $\text{HCl}$  (Arbeitsvorschrift Nr. 4) ähnliche Schwierigkeiten auftreten können wie bei einer an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigten Lösung; vgl. *W. Seidel* u. *W. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 369 u. 372 (Fußnote 2) [1941].

<sup>15)</sup> *W. Fischer* u. *R. Bock*, ebenda **249**, 186 [1942].

<sup>16)</sup> Dies ist die zweckmäßige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Menge für normale Titan-Gehalte. Nur wenn mehr als 0,8 g  $\text{TiO}_2$  zugegen sind, setzt man je für weitere angefangene 0,8 g  $\text{TiO}_2$  noch g 1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu. Näheres siehe bei *W. Seidel* u. *W. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 367 [1941].

<sup>17)</sup> Eine hierfür geeignete Apparatur wurde bei *W. Fischer* u. *W. Seidel*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 337 [1941] beschrieben. Vgl. dazu *W. Fischer* u. *M. Zumbusch*, ebenda. **252**, 250 [1943] (Fußnote 5).

<sup>18)</sup> Bei Gegenwart von Vanadium ist auf anderem Wege, z. B. mit Chromotropsäure, zu prüfen.

nicht erfaßt und gelangt dann z. T. meist bis in die Endlösung. In diesem Falle schließt man deshalb am besten mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  auf, nimmt mit kalter verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf, führt anschließend, ohne die Lösung vorher zu erwärmen, sogleich die Fällung nach Ziffer 4 und erst dann Operation 2 und 3 durch.

Sonderfall c. Ist die Endlösung von Operation 6 gelb gefärbt, so enthält sie Chromat. Ist der Gehalt geringer als etwa 0,5 mg Cr in 10 cm<sup>3</sup>, so kann man den Be-Gehalt in üblicher Weise ermitteln, wenn man den Vergleichslösungen vor der Chinalizarin-Zugabe so viel Chromat-Lösung zusetzt, daß ihre Gelbfärbung gleich stark ist; eine genauere Bestimmung des Cr-Gehaltes ist nicht erforderlich. Liegt mehr Chromat vor, so säuert man die Endlösung von Ziffer 6 an und wiederholt nach  $\text{FeCl}_3$ -Zusatz die Ammoniak-Fällung 5 und die Ätznatron-Schmelze 6. Ist von vornherein bekannt, daß die Analysenprobe > 0,5 mg Chrom enthält, so ist es einfacher, das Chrom vor der Ammoniak-Fällung (Ziffer 5) zur 6wertigen Stufe zu oxydieren<sup>19)</sup>.

Sonderfall d. Ist die Menge des Hydroxyd-Niederschlages bei 5 sehr beträchtlich (dies kommt sehr selten vor, z. B. wenn viel Zirkonium, Thorium, Uran usw. zugegen sind), so genügen bei der Ätznatron-Schmelze 0,4 g NaOH nicht zur Durchtränkung des ganzen Niederschlages. Man schmilzt dann mit einer größeren NaOH-Menge und neutralisiert im Filtrat den Überschuß mit Salzsäure. Bereitet das Aufweichen und Auswaschen einer solchen vergrößerten Schmelzmasse mit nur 25 cm<sup>3</sup> Eis bzw. Wasser Schwierigkeiten, so kann man zu einem größeren Volumen lösen und dann wie bei c nach  $\text{FeCl}_3$ -Zusatz die Ammoniak-Fällung und die Ätznatron-Schmelze wiederholen.

Versuch Nr.	Arbeitsvorschriften Teile Nr.	Mischung von					Gefunden $\gamma$ BeO <sup>1)</sup>
		mg $\text{Al}_2\text{O}_3$	mg $\text{TiO}_2$	+ mg von		$\gamma$ BeO	
1	4, 5, 6, 7	3000	180	2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$		0	< 5
2	4, 5, 6, 7	3000	180	2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$		60	$60 \pm 5$
3	5, 6, 7	—	—	10 Yttererdoxyde, 10 Ceriterdoxyde, 10 $\text{ZrO}_2$ , 1 $\text{CoO}$ , 1 $\text{NiO}$ , 1 $\text{MnO}$ , 10 $\text{H}_3\text{PO}_4$		0	< 5
4	5, 6, 7	—	—	wie Nr. 3		50	$50 \pm 5$
5	5, 6, 7	—	—	wie Nr. 3 + 15 MgO		0	< 5
6	5, 6, 7	—	—	100 $\text{Li}_2\text{O}$ , 100 $\text{CaO}$ , 100 $\text{SrO}$ , 100 $\text{BaO}$ , 10 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 100 Yttererdoxyde, 50 Ceriterdoxyde, 100 $\text{ZrO}_2$ , 100 $\text{ThO}_2$ , 10 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 10 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 100 $\text{MnO}$ , 10 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 100 $\text{CoO}$ , 100 $\text{NiO}$ , 10 $\text{Ti}_2\text{O}_3$		0	< 5
7	5, 6, 7	—	—	wie Nr. 6		60	$60 \pm 5$
8	4, 5, 6, 7 <sup>2)</sup>	2500	300	wie Nr. 6 + 10 $\text{Cr}_2\text{O}_3$		0	< 5
9	4, 5, 6, 7 <sup>2)</sup>	2500	300	wie Nr. 8		60	$50 \pm 5$
10	1—7 <sup>3)</sup>	1650	250	250 $\text{Na}_2\text{O}$ , 250 $\text{CaO}$ , 5 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 10 Yttererdoxyde, 10 $\text{ZrO}_2$ , 50 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 25 $\text{MnO}$ , 2500 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,5 $\text{CoO}$ , 2,5 $\text{NiO}$ , 10 $\text{CuO}$ , 10 $\text{PbO}$ , 10 $\text{Bi}_2\text{O}_3$		0	< 5
11	1—7 <sup>3)</sup>	1720	250	wie Nr. 10		150	$120 \pm 10$

<sup>1)</sup> Die Nachweisgrenze lag bei 5  $\gamma$  BeO; vgl. Arbeitsvorschrift Teil 7. Versuch 11 wurde mit der Hälfte der angegebenen Mengen durchgeführt.

<sup>2)</sup> Nach den Vorschriften „Sonderfall c und d“ behandelt.

<sup>3)</sup> Nach den Vorschriften „Sonderfall b und c“ behandelt.

Tabelle I. Analyse von Probemischungen.

Sonderfall e. Ist die Menge des Ammoniak-Niederschlages bei Operation 5 gering (wenige Milligramm), was man in jedem Falle durch eine Wiederholung von 5 nach 6 wie bei den Sonderfällen c) und d) erreichen kann, so kann man die Schmelze Ziffer 6 mit einer geringeren NaOH-Menge durchführen und zu einem Volumen von weniger als 25 cm<sup>3</sup> lösen. Man erreicht dadurch bei kleinsten Be-Gehalten eine Steigerung der Empfindlichkeit und Genauigkeit.

## V. Kontrollanalysen.

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit dieses Analysenganges, insbes. der verwandten Trennungoperationen 4, 5 und 6 wurden zunächst Mischungen reiner Salzlösungen einzelnen oder mehreren Teilen der Arbeitsvorschrift unterworfen. Von zahlreichen untersuchten Mischungen von je nur wenigen Elementen sind in Tab. 1 unter Nr. 1 und 2 als Beispiele nur diejenigen mit sehr großen Aluminium-Mengen wiedergegeben. Die anderen in dieser Tabelle aufgeführten Versuche betreffen Mischungen mit z. T. erheblichen Mengen gerade solcher Ele-

zurückzuführen sein, daß sie anscheinend nicht wie wir unter mechanischer Rührung fällten.

Es wurde ferner eine Anzahl von Mineralien (verschiedene Silicate und Bauxite) nach der vollständigen Arbeitsvorschrift von Kap. IV durch 4 verschiedene Analytiker untersucht. An 15 Proben mit einem BeO-Gehalt von 0,001—0,003% wurden Werte erhalten, die bei je 2—4 Parallelbestimmungen innerhalb einer größten Abweichung von  $\pm 20\%$  lagen. Einem Bauxit, in dem man in 4 Einzelbestimmungen 0,0024—0,0028% BeO gefunden hatte, mischte man weitere 0,0015% BeO zu; bei einer Analyse dieser Mischung fand man einen Gehalt von 0,0036 statt 0,0046% BeO.

Bei der Ausführung der Analysen und der Erprobung der Methode unterstützten uns Dr. Ruth Wolf-Einsele, Dr. Gertrud Zienert und Ursula Schacht. Verständnisvolle Hilfe leistete Gertrud Läßle.

Eingeg. 11. Februar 1944. [A. 41].

<sup>19)</sup> Z. B. indem man das Filtrat von Operation 4 stark einengt und dann auf dem Wasserbade mit 0,5 g  $\text{KClO}_3$  in kleinen Anteilen versetzt.

## Die Bestimmung des Phosphorsäure- und Kalibedarfs der Ackerböden \*)

Von Dr. H. RIEHM, Bromberg

Reichsforschungsanstalt für Landwirtschaft

Die systematischen Bodenuntersuchungen in den rd. 40 über das ganze Reich verteilten landwirtschaftlichen Versuchsstationen ermöglichen es, die knappe Düngemittelzuteilung, besonders an Phosphorsäure, da einzusetzen, wo sie am notwendigsten ist, und sie dort einzusparen, wo der Boden mit Nährstoffen gut versorgt ist. Die Idee der „chemischen Betriebskontrolle“ in der Landwirtschaft geht zurück auf O. Arrhenius, der als erster ein Laboratorium für Bodenuntersuchungen am laufenden Band baute, wie sie

\*) Aus einem Vortrag anläßlich der 3. Colorimetrie-Tagung in Berlin am 31. März/1. April 1944.

jetzt in Deutschland überall eingerichtet sind. Es ist dies eine Großanwendung der analytischen Chemie, wie sie einzigartig in der Welt ist. Dabei hat der Chemiker, besonders durch Schaffung colorimetrischer Schnellmethoden, einen großen Anteil am Erfolg. Die Methoden der Futtermittel- oder Düngemittelanalyse kommen hier ja nicht in Betracht; es waren solche zu suchen, die bei zweckentsprechender Genauigkeit doch billig sind. Wo schon die Fehler der Probenahme 10% und mehr betragen, genügt eine Genauigkeit von 5% vollkommen. Über zwei dieser Verfahren wird im folgenden berichtet.