

ren, gelingen mit Benzoin. Aliphatische Nitroverbindungen ergeben RH und HNO₂, Cyanide Blausäure, aromatische Azoverbindungen Anilin, Carbonsäurehydrazide Ammoniak. Nur mit aliphatischen Halogenverbindungen spaltet Benzoin Halogenwasserstoffsäure ab; auf diese Weise lassen sich aliphatische und aromatische Halogenverbindungen unterscheiden, z. B. Hexachlorbenzol von Hexachlorcyclohexan. Aliphatische Sulfosäuren geben mit Benzoin Schwefeldioxyd; diese Reaktion findet beim Nachweis des Taurins Verwendung. Als pyrolytische Verdrängung läßt sich der Nachweis von Säureamiden mit NH₄Cl oder NH₂OH·HCl bezeichnen; bei dieser Reaktion werden Ammoniak bzw. Hydroxylamin in Freiheit gesetzt. Bei diesen Beispielen handelt es sich immer um zwei Reaktionspartner. Die Pyrolyse organischer Verbindungen ohne Zusätze erscheint weniger aussichtsvoll.

Einheitliche Theorie maßanalytischer Vorgänge und ihre praktischen Folgen

F. L. Hahn, Mexiko

Die Klasseneinteilung der Maßanalyse nach Reagentien hindert das Erkennen wesentlicher Unterschiede und Analogien und damit die volle Auswertung potentiometrischer Messungen. Schwache Säuren und Redox-Verfahren haben ein Puffergebiet vor dem Umschlag (Maximum bei 50 %), das bei der Titration starker Säuren und bei den Fällungen fehlt; wir unterscheiden zweckmäßig diese beiden Gruppen als Umformungen ($A + B \rightleftharpoons A' + B'$) und Kombinationen ($A + B \rightleftharpoons AB$). In beiden Fällen ändert sich in genügender Entfernung vom Äquivalenzpunkt das Potential proportional zu $\log \frac{x-v}{i+v}$ (Gl. 1), wobei x das gesuchte Reagensvolumen bedeutet, v das bereits zugegebene und i – jetzt ist zu trennen – in den Kombinationen: das Anfangsvolumen der titrierten Lösung; dagegen in den Umformungen: die Menge des bei Beginn bereits vorhandenen Reaktionsproduktes (die z. B. in jodometrischen Bestimmungen meist um ein Vielfaches größer ist als die in der Bestimmung hinzukommende). Mit einer leicht anzubringenden Korrektur nach der Zunahme von i + v kann man daher aus einer Messung von zusammengehörigen Werten von E und v auf das Äquivalenzvolumen extrapolieren, bei dem die Pufferung $\frac{dv}{dE} = 0$ werden würde, wenn Gl. 1 bis dorthin gelten würde.

Da Gl. 1 aber am Äquivalenzpunkt, $v \approx x$, sinnlos wird, ist es unzulässig, aus ihr irgendwelche Schlüsse auf die tatsächlichen Verhältnisse in nächster Nähe des Endpunktes (Innenzone der Titration) abzuleiten, wie es in der Literatur oft geschehen ist. In der „Innenzone“ gilt

$$|x-v|:c_0 = c/c_0 - c_0/c \quad \text{und} \quad E - E_0 = k \log c/c_0,$$

wobei c₀ die Konzentration an A oder B am Äquivalenzpunkt und c am betrachteten Punkte bedeuten, wenn A und B mit gleichen Partikelzahlen in die Reaktion eingehen. In solchen Reaktionen ist die Potentialkurve symmetrisch zum Maximum der Potentialänderung, das in diesem Falle mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt. In allen unsymmetrischen Titrationen liegt das Maximum von ΔE abseits vom Äquivalenzpunkt.

Die Verwertung dieser Erkenntnisse ermöglicht Endpunktbestimmungen in potentiometrischen Analysen durch Interpolation in der Innenzone (nur für symmetrische Reaktionen) und über diese hinweg aus den Außenzonen und ferner durch

Extrapolation aus einer der Außenzonen (schwer lösliche Säuren oder Basen; Jod in stark saurer Lösung); außerdem noch Bestimmungen von Gleichgewichtskonstanten, beides mit weniger Meßarbeit und dabei genauer als es bisher möglich ist.

Das Korundstäbchen, ein neuer mikrochemischer Arbeitsbehelf in der Mineralchemie

H. Ballczo, Wien

Anlässlich der Untersuchung vorzeitlicher Bronzen auf ihren Bleigehalt wurden die Korundstäbchen als neuer mikrochemischer Arbeitsbehelf entdeckt (Hersteller Degussa, Bezeichnung Al 24. Länge 100 mm, Durchmesser 2 mm). Sie bestehen zu 99,9 % aus Al₂O₃ und besitzen genügende Rauigkeit und Festigkeit sowie vor allem große Härte (9).

Im vorliegenden Falle sollte das zur Herstellung der Bronzen verwendete Erz an seinem Bleigehalt erkannt und damit seine Herkunft ermittelt werden. Der von Feigl vorgeschlagene direkte Nachweis des Bleis mit Natriumrhodizonat bei pH 2,8 war hier nicht brauchbar, da der hohe Zinngehalt (> 12 %) und der Kupfergehalt stören. F. Feigl empfiehlt für diesen Fall die Auflösung eines kleinen Spanes in Salpetersäure, die Abscheidung der dabei gebildeten Metazinnsäure und die hernach einwandfreie Möglichkeit des Nachweises bei obigen Bedingungen; große Kupfermengen stören auch hier durch rasches Ausblässen der Farbreaktion. Das Korundstäbchen erlaubt denselben Arbeitsgang in einfacherer Weise: Zunächst kann man durch Abstreichen der Probe (Bronze) oder aber auch des Stäbchens am Probegut (Mineral, Gestein) bis zu 2 mg feinst verteiltes (gepulvertes) Probenmaterial am Stäbchen erhalten. Ohne besondere Gefäße gelingt es, den Abstrich mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure am Stäbchen in Lösung zu bringen und, wenn nötig, auch über dem Mikrobrenner einzudampfen. Um das störende Kupfer zu beseitigen, wurde der am Stäbchen befindliche Probetropfen mit einigen Tropfen einer Nickelkomplexonatlösung behandelt, wodurch im Zuge einer Verdrängungskomplexierung das Kupfer beseitigt und das nicht mehr störende Nickel-Ion in Freiheit gesetzt wird. So vorbereitet kann man weiter den Probetropfen (der Flüssigkeitsüberschuß wird jeweils am Stäbchen weggedampft) am besonders hierzu vorbehandelten Filterkarton (SS 601) nun mittels einer kleinen Kapillare filtrieren (von der ausgeschiedenen Metazinnsäure), die Spur Blei anreichern (als Bleisulfat) und endlich auch noch am Papier das Blei als Rhodizonat nachweisen. Diese für die rasche Legierungsanalyse sicher einfache Arbeitsmethodik konnte am Beispiel des Nachweises des Ti sowie des W und Mo gleichzeitig durch einen Abstrich der entsprechenden Eisenlegierungen experimentell deutlich gemacht werden.

Auch für die Mineralogie kann diese Methodik Hilfsdienste leisten. Man kann damit erstmalig einen mineralogischen Abstrich chemisch weiterverarbeiten, auch dann, wenn das Mineralstück makroskopisch uneinheitlich ist oder nicht verletzt werden soll – wie etwa bei wertvollen Handstücken oder gar Edelsteinen. Auf diese Weise konnten die moosartigen dunklen Verästelungen des Moosachats als Brauneisenerlagerungen leicht nachgewiesen werden oder auch der Mn-Gehalt des Zinkits bewiesen werden. Als Experimentalbeispiel wurde ein Mikroalkaliaufschluß am Abstrich eines echten Smaragdes vorgezeigt und das Beryllium dann durch einen selektiven fluoreszenzchemischen Nachweis bestätigt.

[VB 623]