

*M. kir. és azonos A. - lmsat 22 alman
ny. his. főigazgató rímak,
össze kerüléssel
- ment*

M. KIR. FÖLDTANI INTÉZET GYAKORLATI, ALKALMI
ÉS NÉPSZERŰ KIADVÁNYAI

KÖZLEMÉNYEK A M. KIR. FÖLDTANI INTÉZET LABORATÓRIUMÁBÓL.

I. KÖTET

FIZIKOKÉMIAI KUTATÁSOK

ÍRTA

KÁRPÁTI JENŐ DR.

M. KIR. KISÉRLETÜGYI FŐIGAZGATÓ

BUDAPEST, 1940.

PUBLICATIONES, POPULARES, PRACTICAE
ET AD OCCASIONES SINGULAS INSTITUTI
REGII HUNGARICI GEOLOGICI

MITTEILUNGEN AUS DEM LABORATORIUM
DER KÖN. UNG. GEOLOGISCHEN LANDESANSTALT

BAND I.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE FORSCHUNGEN

VON

DR. EUGEN KÁRPÁTI

KÖN. UNG. OBERDIREKTOR FÜR VERSUCHSWESEN

BUDAPEST, 1940.

FELTÁRTÁSI ÉS MÉRÉSI ÉRTÉKELÉSI
MUNKÁK

1957

TEKNOLOGIAI KÖZLEMÉNYEK

1957. évi kötet

1957. évi kötet

1957. évi kötet

1957. évi kötet

1957. évi kötet

1957. évi kötet

1957. évi kötet

Adatok a nyersolajok és nyersolajszármazékok alkoholos szétbontásához.

Szerző az eredetileg kátrányokra és kátrányolajokra kidolgozott, túlhevített-alkoholos bontást nyersolajokra és nyersolajszármazékokra is átvitte.

A régebbi, kátrányokkal és kátrányolajokkal végzett kísérletek azt mutatták, hogy a 30—35%-os, vizes alkohol, 80—150° C közötti hőmérsékleten, sokkal jobban oldja a kátrányok oxigén- és kéntartalmú alkotórészeit, mint a szénhidrogéneket; a vizes, túlhevített alkohollal végrehajtott fenol- és kéntelenítést azonban sok esetben nagyon megnehezíti, ill. az eljárás gazdaságos ipari alkalmazását lehetetlenné teszi a fenolok kifejezett oldás-átvivő sajátsága. A fenolok alkoholos oldata aránylag igen jól oldja az alkoholban egyébként igen nehezen oldódó szénhidrogéneket is. minek következtében az alkoholos fenol-, ill. kéntelenítésnél értékes szénhidrogének is oldatba mennek és az alkoholos tisztítás anyagvesztéssel jár.

A több mint nyolc éven át folytatott, több mint 60 különböző nyersanyaggal végrehajtott alkoholos kátránykísérletek azt mutatták, hogy az alkoholos mosás gazdaságosan csak az alacsonyabb hőmérsékleten kitermelt, legfeljebb 28—30% oxigén-, ill. kéntartalmú vegyületet tartalmazó kátrányokra, ill. kátrányszármazékokra alkalmazható.

Lényegesen kedvezőbb eredményt ígérnek a nyersolajokkal, ill. nyersolajszármazékokkal végrehajtott kísérletek. Az utóbbi nyersanyagok ugyanis sokkal kevesebb, alkoholban oldható alkotórészt tartalmaznak, mint a kátrányok, főként pedig a kátrányszármazékok és ez a körülmény nagyon megkönnyíti az alkoholos szétbontást.

Az oldásátviteli jelenségek nagyarányú csökkenése lehetővé teszi a *tömény* alkohol alkalmazását, ami jelentékenyen emeli az eljárás gazdaságosságát és általában: az ipari alkalmazhatóság kilátásait. A *tömény* alkohol alkalmazásának gazdasági előnyeit a következőkben foglalhatjuk össze:

a) A különböző szétbontási folyamatokhoz kevesebb oldószer kell.

b) elmarad a vízzel való keverés, a keverékek fajsúlyának állandó ellenőrzése és elmaradnak azok a kellemetlen mellékjelenségek, melyek az oldószer összetételének állandó eltolódásával járnak.

c) Az oldási folyamat jobban irányítható, mert csak kisszámú tényező változásával kell számolni.

d) Az energiafogyasztás lényegesen csökken, mert az alkoholos bontást kevesebb oldószerrel és kisebb hőmérsékleten hajthatjuk végre.

e) Az alkoholos feldolgozást a legnehezebben oldódó nyersanyagokra is ki lehet terjeszteni.

f) A kedvezőbb oldószer-arány és a kisebb oldási hőmérséklet kisebb, egyszerűbb és olcsóbb ipari készülékek alkalmazását teszi lehetővé.

A közleményben leírt kísérleteknél a szokásos nyersolajfeldolgozás lepárlási maradékai szolgáltak kiindulási anyagul. Ezeket a sűrű anyagokat túlhevített vízgőz befúvatásával egyrészt kenőanyagokká, másrészt útburkoló anyagokká szokták feldolgozni. A túlhevített vízgőzzel való kezelés azonban nagy energiafogyasztással járó művelet, mellyel szemben komoly ipari eredménnyel bíztat az alacsony hőmérsékleten kivihető alkoholos szétbontás.

Az alkoholos szétbontás gyakorlati kivitelénél természetesen egyszerű „kioldásokkal” nem érünk célt és a megfelelő munkamenet kidolgozása hosszas, tervszerű, különböző irányú kísérletezést igényelt. Kisebb töménységű alkohol alkalmazása nagy oldószer- és energiafogyasztással jár, míg a töményebb alkohol általában nem mutat megfelelő elkülönítő-oldóhatást és a nyersanyag szakaszos kezelése sem vezet minden további nélkül eredményre.

Kitűnt, hogy műszakilag és egyszersmind gazdaságilag is kielégítő eredményhez jutunk, ha a töményebb, általában 90%-osnál nagyobb töménységű alkohollal nagyobb, általában 80 és 150° C közötti hőmérsékleten nyert oldatokat kettős kezelésnek és pedig: hűtésnek és hígításnak, ill. hűtésnek és lepárlásnak vetjük alá. A hűtéssel a semleges, telített, ill. paraffinos jellegű alkotórészeket, a hűtés alkalmával levált olajtól elkülönített alkoholos oldat hígítása, ill. lepárlása útján pedig a savanyú-, telítetlen és aromás alkotórészeket nyerhetjük ki.

A nehezebben oldódó semleges, telített, ill. paraffinos alkotórészek már egyszerű hűtéssel is igen könnyen leválaszthatók. Ezzel

szemben a savanyú-, telítetlen és aromás alkotórészek még erélyes hűtés esetén is csak kis részben válnak le és csak az oldószer hígítása, ill. lepárlása útján nyerhetők ki maradék nélkül.

Az óvatos — szükség esetén szagztatott — hűtéssel leválasztott olaj kén-, sav-, gyanta-, aszfalt- és kátránymentes. Egyszersmind igen szegény aromás- és telítetlen vegyületekben, úgyhogy a vázolt eljárás igen alkalmas a fenti két alkotórész-csoport elkülönítésére, ill. tiszta, paraffinos olajok előállítására.

A szagztatott, ill. fokozatos hűtés az eljárás hatásfokát lényegesen növeli és nemcsak a savanyú-, aromás, ill. telítetlen alkotórész-csoportok egymás közötti elkülönítését teszi lehetővé, hanem a kémiailag egynemű csoportok különböző fizikai tulajdonságok (fajsúly, viszkozitás, dermedéspont, lobbanáspont stb.) szerinti elválasztását is megkönnyíti.

Kis sav-, kén-, gyanta-, aszfalt-, ill. kátránytartalom esetén gyakran már egyetlen mosási folyamattal is célt érünk. Ellenkező esetben a mosást több egymásutáni munkamenetben végezzük.

Szakaszos, több egymásutáni munkamenetben eszközölt mosási folyamat esetén a lehűtött alkoholos oldattól elkülönített olajfrakciók megfelelő keverésével a mindenkori kereskedelmi követelményeknek megfelelő olaj-minőségeket állíthatunk elő.

Ily szakaszos, több munkamenetben eszközölt mosás alkalmával az olajtól elválasztott alkoholt csak az első műveletnél kell felhígítani, ill. lepárolni. A savanyú-, telítetlen- és aromás vegyületek teljes, ill. legnagyobb részben való eltávolítása után a paraffinos jellegű olajokat egyedül hűtéssel választjuk le, ill. különítjük el és az oldószert mindennemű hígítás, ill. lepárlás nélkül is újabb nyersanyagmennyiségek feloldására használhatjuk. A könnyen oldódó, nem-paraffinos alkotórészek nemkívánatos felgyűlése esetén az oldószert megfelelő időközökben lepárlással tisztíthatjuk.

A fentiek alapján az eljárás nagyipari kivitele a legtöbb nyersanyag esetében két munkafolyamatra fog tagolódni. A nem-paraffinos alkotórészek kivonását 95—96 %-os, a visszamaradó, paraffinos olajok kivonását, ill. szétbontását pedig 99—99,5 %-os alkohollal fogjuk végezni. Csakis ezzel az eljárással lehet az oldószerrel keletkező káros hatásait elkerülni és komolyabb anyagvesztéseknek elejét venni. Az első folyamatnál az alkoholt lepárlás útján kell majd regenerálni, míg a második munkafolyamatnál az oldószert mindennemű regenerálási művelet nélkül is állandó körmozgásban tarthatjuk.

Kifejezetten paraffinos, ill. telített jellegű, nemparaffinos al-

katórészekben szegény nyersanyag feldolgozásánál célszerűen 99 %-osnál töményebb alkoholt alkalmazhatunk — mégpedig mindennemű előzetes mosás nélkül. Az oldószer lepárlását — ha nem is kerülhetjük el teljesen — mindenesetre nagymértékben korlátozhatjuk.

Szakaszos, több egymásutáni munkamenetben eszközölt mosásánál az oldószer oldóképességét a nemparaffinos jellegű alkotórészek fokozatos csökkenésének arányában az oldószer töménységének, hőmérsékletének, stb., nagyobbításával megfelelően növelhetjük.

A nyersanyag mosását célszerűen mindaddig folytatjuk, míg alkoholban alig, vagy csak kevéssé oldódó, aszfaltszerű anyag marad vissza. Megfelelően messzemenőleg folytatott mosással tehát a nyersolajat értékes olaj- és aszfalt-frakciókra bonthatjuk.

A mosás és hűtés megfelelő szabályozásával paraffinos nyersanyagokból egyrészt cseppfolyós, másrészt szilárd frakciókat állíthatunk elő.

Nyersolajok, ill. nyersolajszármazékok alkoholos szétbontására már több eljárást javasoltak, de a 90 %-osnál töményebb és 90° C-nál nagyobb hőmérsékleten kinyert alkoholos oldat olajtartalmának fenti szétbontási módja eddigelé még nem volt ismeretes. Nevezetesen nem volt ismeretes, hogy egy és ugyanazon oldatból hűtéssel paraffinos, hígítással, ill. lepárlással pedig nem-paraffinos alkotórészeket nyerhetünk ki.

Az alkoholos mosás gazdaságos megoldása eddigelé egyetlen esetben sem sikerült, mert — amint azt már említettem — híg alkohol alkalmazása nagy oldószer- és energiafelhasználással jár, tömény alkohol pedig nem mutatott megfelelő elkülöníthetést és a könnyebben oldódó savanyú, telítetlen- és arómás alkotórészek mellett paraffinos jellegű, technikailag értékes vegyületeket is oldatba vitt.

Kitűnt, hogy a nem-paraffinos (savanyú-, telítetlen- és arómás) és paraffinos (semleges, telített, ill. alifás) vegyület-csoportok elkülönítése 90 %-osnál töményebb, kereskedelemben szereplő alkohol és 80° C-nál nagyobb hőmérséklet alkalmazása mellett is sikerül, ha a kezelt nyersanyagoktól melegen, lehetőleg a mosási hőmérséklet fenntartása mellett elválasztott, nem-paraffinos alkotórészek mellett paraffinos jellegű vegyületcsoportokat is tartalmazó alkoholos oldatot lehűtjük, majd a hűtés következtében levált olajtól elkülönített oldatot vízzel hígítjuk, ill. lepárlásnak vetjük alá. Hűtéssel a paraffinos, hígítással, ill. lepárlással pedig

a nemparaffinos jellegű olaj-alkotórészeket választhatjuk le az alkoholos oldatból.

Az új eljárás alapja az a megfigyelés, hogy a 90%-osnál töményebb alkohol és 80° C-nál nagyobb hőmérséklet alkalmazása mellett nyert alkoholos oldatból — különösen akkor, midőn az oldat nem tartalmaz jelentékenyen nagyobb mennyiségű paraffinos alkotórészt, mint nem-paraffinost — óvatos, fokozatos lehűtésekor nagytisztaságú, teljesen semleges, gyanta-, aszfalt-, szurok-, kátrány-, ill. kénmentes, kifejezetten paraffinos jellegű olajok választhatók le, míg a savanyú, telítetlen, továbbá aromás jellegű alkotórészek az alkoholtöménység és mosási hőmérséklet megfelelő szabályozásával könnyen oldatban tarthatók.

Az alkohol-töménység és mosási hőmérséklet megválasztásánál a mindenkori nyersanyag kémiai jellemét kell szem előtt tartani. Paraffinos jellegű nyersanyagok töményebb alkoholt és nagyobb mosási hőmérsékletet, nemparaffinos jellegű nyersanyagok viszont hígabb oldószert és kisebb mosási hőmérsékletet igényelnek.

Az elkülönítő-hatás fokozása céljából úgy a mosást, mint a nyersanyagtól elkülönített alkoholos oldat lehűtését és hígítását szaggatottan, ill. szakaszosan végezhetjük. Ugyancsak szakaszosan végezzük a mosást, ha a nyersanyagot több különböző fizikai, ill. kémiai sajátságú frakcióra óhajtjuk szétbontani.

A kísérleteket, a német szövegbe iktatott ábrán látható, magasnyomású oldókészülékkel hajtottam végre. A kinyert frakciók részletes vizsgálati adatait az ugyanott ismertetett, áttekinthetően csoportosított kimutatások érzékeltetik és a következőkben csak a kísérleti rész rövid áttekintését óhajtom nyújtani:

800 g mennyiségű, 0.9433 fajsúlyú, 3.4% lágyaszfaltot tartalmazó, közönséges hőmérsékleten szirupszerű *pakurat* 4.5 liter ürtartalmú, olajfürdővel és keverőművel felszerelt autoklávban 800—2000 ccm 96%-os etilalkohollal 80° C-ra melegítettünk, mintegy 3 percen át jól összekevertünk, tíz percig nyugodtan hagyotunk, a pakura fölötti alkoholos oldatból a különböző kísérleteknél 600—1500 ccm-t a keverési hőmérséklet fenntartása mellett lebocsátotunk és fokozatosan szobahőmérsékletig lehűtöttünk. A hűtés folyamán vöröses-barna, sűrűnfolyó, vékonyabb rétegben teljesen átlátszó olaj vált le az oldatból, mely csakhamar cseppekké tömörült és a felfogó-, ill. hűtőedény fenekén gyűlt össze. Ezután az olaj fölött álló alkoholos oldatot lepárlásnak vettem alá, mikor is egy, az előbbinél szemmel láthatólag hígabb és világosabb olajat nyertünk. Az oldvatartott alkohol elűzése

végezt mindkét olajat vízfürdőn melegítettem, lehűtés után lemérem és gondosan megvizsgáltam.

A hűtéssel leválasztott olaj gyanta- és aszfaltmentes, kis kátrányszámot mutat (0.68) és kevés savat (53.4 mg SO_3 pro 100 g olaj) tartalmaz, míg ezzel szemben a lepárlással kinyert olaj kátrányszáma nagy (12.6), sok savat tartalmaz (970 mg SO_3 pro 100 g olaj) és nagyoobrészt aromás vegyületekből (57.7% aromás v.) áll.

Az utóbbi olajról lepárolt alkoholt ismét az autoklávba vittük vissza és a mosást 100°C -nál megismételtük. A hűtéssel leválasztott paraffinos- és a lepárlás útján kinyert nemparaffinos jellegű frakciókat gondosan összegyűjtöttem, alkoholmentesítettem és megvizsgáltam. Ezúttal a paraffinos jellegű olaj előnyös fizikai és kémiai sajátságai jobban kidomborodnak, míg az aromás jellegű olaj állandói nem mutattak lényegesebb eltolódást a 80°C -nál kinyert olaj állandóihoz képest.

A mosást ezután 117°C -nál folytattam, mikor is a lepárlás útján kinyert olaj savtartalma (101 mg SO_3 pro 100 g olaj), aromás jellege (29.04% aromás vegyület), kátrányszáma (2.01), stb. jelentékeny csökkenést mutatott a 100°C -nál kinyert olaj megfelelő jellemzőihez képest, ami világosan arra vall, hogy az autoklávban lévő nyersanyag savanyú-, telítetlen- és aromás jellegű vegyületei is lényegesen leapadtak.

A következő mosást 99.5%-os alkohollal, 110°C -nál végeztem, mikor is a kitermelt olajok sajátságai már annyira közeledtek egymáshoz, hogy a további kivonástól eltekintettem. Ezzel az utóbbi kivonással az alkoholos bontás ahhoz a stádiumhoz jutott, amelyen túl a mosást már mindennemű lepárlás nélkül, az oldószer állandó körfolyamatával lehet végrehajtani.

A fenti példa világosan mutatja, hogy a vázolt eljárással — az oldószer töménységének és a mosási hőmérsékletnek megfelelő szabályozásával — már igen egyszerű berendezéssel is tetszőleges fizikai és kémiai sajátságokkal rendelkező, nagyon tiszta olajokat állíthatunk elő.

A közölt vizsgálati adatok megfelelő értékeléséhez meg kell jegyezmem, hogy a fentiekben vázolt, egyszerű berendezéssel, szakaszosan végrehajtott kísérletek természetesen nem szolgáltathattak oly eredményeket, mint egy állandó üzemű, frakcionált kioldásra, hűtésre és lepárlásra berendezett ipari készülék.

A szétbontási folyamat élességét főként az a körülmény zavarja, hogy a melegítés és keverés után a fel nem oldott olajtól elváló alkoholos réteget nem lehet quantitative elkülöníteni, minek következtében oly vegyületek, ill. vegyületsoportok, melyek

már az első kezelés alkalmával oldatba mentek, a második, harmadik, sőt negyedik kivonatba is belekerülhetnek és azt természetesen igen nagymértékben szennyezik.

Egy folytonos üzemű, fracionált hűtéssel működő félipari készülék tervezése folyamatban van.

Új eljárás polarometriás mérések gyors végrehajtására.

A polarográfus eljárással — mint ismeretes — a legtöbb elemet igen gyorsan és kényelmesen meghatározhatjuk és nagyon sok vizsgálat, mely az eddigi módszerekkel több napot vett igénybe, félórán belül végrehajtható.

Azt találtam, hogy a polarográfus eljárást oly esetben, midőn a vizsgálandó oldatban legfeljebb 2—3 elemet kell egymás mellett meghatározni, jelentékenyen leegyszerűsíthetjük és meggyorsíthatjuk, úgyhogy — főként sorozatos vizsgálatok esetén — egy-egy alkotórész egy percen belül nagy pontossággal meghatározható.

Az új eljárás lényege azon a megfigyelésen alapszik, hogy minden elem polarográfus hullámában találhatunk oly hullámszakaszokat, melyek nagyságát — megfelelő leolvasó-berendezés birtokában — közvetlenül, milliméterekben leolvashatjuk és hasonló összetételű, a vizsgálandó oldattal egyidejűleg meghatározott mérőoldatok segítségével könnyen kiértékelhetjük.

Az új eljárást — miután a hullámokat nem grafikusán ábrázoljuk, hanem közvetlenül lemérjük — a polarográfus eljárással szemben polarometriás eljárásnak neveztem el.

Az új eljárás előnyeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. A meghatározásokhoz szükséges készülék, a „polarométer“, a bonyolult és költséges „polarográf“ szemben igen egyszerű és olcsó.

2. Azáltal, hogy a vizsgálandó oldatot és a hasonló összetételű „mérőoldatot“ közvetlenül egymás után, csaknem egyidejűleg határozzuk meg, kizárjuk mindazokat a hibaforrásokat, melyek a vizsgálati feltételek, ill. körülmények megváltozása folytán állnak elő. Ha megfelelő számú, gondosan beállított mérőoldattal rendelkezünk, úgy a meghatározásoknál igen nagy pontosságot érhetünk el.

3. Azzal, hogy az egész fényképező berendezés és a motorikus meghajtás elmarad, igen jelentékeny mennyiségű vegyszert és energiát takarítunk meg.

4. Az eljárás minden eddig ismertnél gyorsabb. Ha tekintetbe vesszük, hogy a polarográfus eljárásnál a hullámot le kell fényképezni, a képet elő kell hívni, ki kell mosni, meg kell szárítani és a hullámot le kell mérni, úgy nyugodtan állíthatjuk, hogy a tőlem javasolt közvetlen leolvasással kereken harmincszor hamarabb jutunk célhoz. Míg a polarogramm elkészítése és kiértékelése kereken harminc percet vesz igénybe, addig egy polarometriás meghatározás átlagosan 60 másodperc alatt kivihető.

5. Az eredmények feltétlenül megbízhatók, mert a meghatározást úgyszólván pillanatok alatt megismételhetjük és különböző szempontok figyelembevételével is elvégezhetjük, úgyhogy a számításnál szükség esetén kettő-, három-, sőt négy adatra is támaszkodhatunk.

A készülék a lehető legegyszerűbb: egy négyvoltos akkumulátor áramkörébe egy csepegő-katódot, egy potenciométer-hengert, egy galvanométert és egy érzékenység-szabályozót kapcsolunk be.

A csepegő-katód a szokásos kivitelű lehet és használatánál csak arra kell ügyelni, hogy tulságosan nagy oszcillációk elkerülése végett a csepegési sebességet másodpercenként kereken egy cseppre állítsuk be. A polarometria egyébként a kapillárisal szemben nem támaszt oly nagy követelményeket, mint a polarográfia, mert hiszen a kiértékelés egyidejűleg meghatározott mérőoldatok segítségével történik és a kapilláris üzemzavara többé nem okozhat fennakadást. Ha a kapilláris felmondja a szolgálatot, egyszerűen kidobjuk és más kapillárist iktatunk helyébe.

Potenciométer-hengerként a szokásos kivitelű, húszmenetes Kohlrausch-dobot használhatjuk, melyet azonban nem elektromotor segítségével, hanem kézikerékkel forgatunk. Az elektromos meghajtás azért nem felel meg, mert a motor a hengert csak egy irányban forgatja, holott a hullámokat a kritikus hullámszakaszokon belül célszerűen előre-hátra-forgatással vizsgáljuk, hogy a mérés alapjául szolgáló „nyugvópontokat“ szabatosan megállapíthassuk. A kézikerék peremét célszerűen 100 egyenlő részre osztjuk be, a beosztásokat egytől százig jelöljük és ügyelünk arra, hogy a kerék „0“-pontja a potenciométer-henger „0“-pontjával összeessen.

A kézikerék peremének belső oldala rovátkákkal ellátott és két-két rovátka közötti szakasz 10 millivolt feszültség-különbségnek felel meg. A kézikerék peremének belső felületéhez egy rugó símul, mely forgatás közben a megfelelő rovátkákba beugrik és ezzel a kerék továbbforgatását mérsékelten, de észrevehetően gátolja. Ez a berendezés lehetővé teszi, hogy forgatás közben

minden figyelmünket a fénysáv helyzetének megállapítására központosíthassuk és hogy a méréseket egy ember is teljes szabotossággal végrehajthassa. Forgatás közben nem kell a kézi-kerék beosztását figyelni, mert a tíz-millivolttonként megisméltődő kattogás mindenkor pontosan jelzi a feszültség növekedésének mértékét. A megfigyelő magában számolja a millivoltokat és közben a visszavert fénysáv helyzetét figyeli. Ilymódon a fénysáv helyzetét gyorsan és pontosan leolvashatjuk és a megfelelő feszültségi értékszám megjelölésével elektromos értelemben is szabatosan rögzíthetjük.

A fénysáv helyzetének rögzítése céljából a fényakna fölé milliméter-beosztású fémlécen oldalt eltolható fém-mutatókat szereltem. A preciziós kivitelű mutatók hegye mélyen lenyúlt a fényaknába és csaknem érintette a fényakna fenekét képező homályos üveglemezt, melyre a fénysáv esik. A könnyen eltolható, a mérőlécra pontosan 90 fok alatt álló mutatókat pontosan rá lehetett tolni a fénysávra és pontosan le lehetett olvasni a fénysáv mindenkori helyzetének megfelelő milliméter-értéket. A fém-mutatók alkalmazásának főelőnye abban áll, hogy a leolvasással nem kell sietni. A hullám egyik végpontját az egyik mutatóval, másik végpontját egy másik mutatóval rögzíthetjük és ezután a leolvasást a legnagyobb kényelemben eszközölhetjük. A kisebb értéket a nagyobból kivonva, a hullám nagyságát közvetlenül milliméterekben fejezhetjük ki.

Ez a leolvasó-berendezés nagyon jól bevált a ritkább-, ill. kisebb mennyiségben jelenlévő alkotórészek meghatározásánál, de hiányosnak mutatkozott oly esetekben, midőn már kis leolvasási eltérések is nagyobb hibákat okozhattak, tehát általában a nagyobb mennyiségben jelenlévő alkotórészek meghatározásánál. A pontos leolvasást főként az nehezíti meg, hogy a fémmérőléc csak milliméter-beosztással bír és tapasztalatom szerint nagyobb mennyiségben jelenlévő alkotórészek meghatározása, ill. kisebb galvanométer-érzékenységek alkalmazása esetén a *milliméter tizedrészeit* is pontosan le kell olvasni. Kitűnt továbbá, hogy az eltolható fém-mutatók idővel kissé meglazulnak, sőt el is görbülnek, ami igen jelentékeny leolvasási hibákat okozhat.

Pontosabb mérések elvégzésére legalkalmasabb a Zeiss-féle gyártmányú, rendkívül gondosan elkészített, tizedmilliméter-beosztású üveg-mérőléc, melyet két mutatóujjunk közé fogva, könnyen a fényaknába süllyeszthetünk és a fényakna fenekét alkotó homályos üveglemezre helyezhetünk. A Dr. Geissler-rendszerű polarográfnál a homályos üveglemez peremmel el-

látott, úgyhogy a mérőléc nem csúszhatik le és különösebb megerősítést nem igényel. Ha oly készülékeket akarunk polarometriás mérésekre átalakítani, melyek fényaknával nem bírnak, ill. ha külön „polarometert“ óhajtunk magunknak összeállítani, úgy a mérőlécet természetesen meg kell erősítenünk. A Zeiss-féle üveg-mérőlécek a modern technika valódi csodái. Beosztásuk rendkívül pontos és a beosztással ellátott rész 200 mm hosszú, úgyhogy az eddigi készülékekkel elérhető mérési pontosságot már pusztán a hullámnagyság alapján is kereken 100%-kal növelhetjük.

A fénysáv helyzetének pontos leolvasására egy ugyancsak Zeiss-gyártmányú, kilencszeres nagyítású távcsövet használok. A távcső a mérőlécet merőlegesen, két párhuzamos fémrúdon fut és oldalt könnyen eltolható.

A mérőléctől mintegy 80 cm távolságban felállított galvanométer érzékenysége $3 \cdot 10^{-9}$ Ampère/milliméter. Ez az érzékenység oly nagy, hogy vizsgálataim folyamán még egyetlenegy esetben sem vettem igénybe és még tudományos vizsgálatoknál sem volt szükségem ily nagy érzékenységre. Kis mennyiségben jelenlévő anyagok vizsgálatánál rendszerint 1/30—1/100-, nagyobb mennyiségben jelenlévő anyagok esetében pedig 1/100—1/600 galvanométer-érzékenységgel szoktam dolgozni. A galvanométert természetesen mindig rázkódtatás-mentesen kell felállítani.

A készülék oly egyszerű, hogy a mellékelt ábra alapján a szakember maga is könnyen összeállíthatja és csak a kezelése igényel bizonyos gyakorlatot.

A leolvasást eleinte különösen a fénysáv oszcilláló mozgása zavarja. Miután a fénysáv-oszcilláció elsősorban a higany-katód csepegési sebességének függvénye, kézenfekvő, hogy mindennek előtt a higanykatód csepegési sebességét kell a lehetőség szerint fokozni. A szokásos polarográfus meghatározásoknál általában 2—3 másodpercenként esik le egy-egy csepp. Ezt az időközt a legtöbb esetben — minden különösebb hátrány nélkül — 1 másodpercre lehet csökkenteni, amivel egyidejűleg az oszcilláció nagysága is kereken egyharmadára csökken.

Az oszcilláció nagyságának további csökkentésére az elektrolit-folyadék összetételének megfelelő változtatása nyújt alkalmat. Ismeretes például, hogy minél nagyobb a meghatározandó ion koncentrációja, annál kisebb az oszcilláció. Miután a tőlem javasolt leolvasó-eljárás minden eddig ismertnél nagyobb elektrolit-koncentráció alkalmazását teszi lehetővé, ezt a körülményt a le-

hetőség szerint ki kell használni és — ahol csak lehet — minél töményebb oldatokat kell a polarometriás mérésekhez felhasználni.

Az oszcillációk nagyságát a vizsgálandó oldat viszkozitásának növelésével is csökkenthetjük. Ezzel a hálás kérdéssel újabban a kutatók egész sora foglalkozott és ma már igen sok „vastagító“-anyaggal rendelkezünk. Ide tartoznak első sorban a különféle cellulóz-származékok, mint pl. a tylose, colloresin, stb., stb.

Nagymértékben csökkenthetjük az oszcillációt a vizsgálandó folyadék alkalitásának növelésével is. Így pl. az ammóniában oldható fém-íonok hullámnagyságát négy-nyolcszorosan növelhetjük, ha a meghatározást savas közeg helyett ammóniafelesleg jelenlétében hajtjuk végre.

A fentiekből láthatjuk, hogy a gyakorlott elektrokémikus az oszcillációk csökkentésére nagyon sok hatásos eszközzel rendelkezik és némi gyakorlat mellett hamarosan megtalálja a legcélravezetőbb utat.

Meggyőződésem, hogy a polarometriás meghatározások szélesebbkörű elterjedése nagymértékben meg fogja könnyíteni az üzem-ellenőrzés munkáját és mindenütt, ahol a vegyész főként ismert összetételű anyagokat vizsgál és sorozatos vizsgálatokat végez, ki fogja szorítani a laboratóriumokból nemcsak a szokásos makrokémiai meghatározásokat, hanem még a kolorimetriás méréseket is.

A készülék beállítása során célszerűen minden meghatározandó oldatot gondos *hullámanalízisnek* kell alávetni. Ha az analitikus az ismertebb szakmunkákat — itt elsősorban Heyrovsky és Hohn klasszikus közleményeire szeretnék rámutatni — már elolvasta, úgy az alapoldatok és elektrolitok elkészítése nem fog akadályokba ütközni és csak a polarometriás mérések alapvető feltevéleként a gyors leolvasást kell megszoknia.

A hullámanalízis elkészítése céljából a gondosan elkészített elektrolitot az áramkörbe kapcsoljuk, a katódot a folyadékba mártjuk, a galvanométer-érzékenység-szabályozót lehetőleg nagy hullám elérésére állítjuk, a higanycsepegést megindítjuk és a kézikerék gyors forgatásával megállapítjuk azt a kritikus feszültség-szakaszt, melyen belül a hullám teljes egészében jelentkezik. Ha a hullám hozzávetőleges helyzetét megismertük, úgy 20—20-, sőt pontos meghatározásoknál 10—10 millivoltonként meghatározuk a visszavert fénysugár helyzetét az egész hullámot felölelő feszültségi szakaszon belül. A német szövegben több ily „feszültségi táblázatot“ ismertetek.

Az első táblázat egy NaCl+LiCl-keverék feszültségváltozási

viszonyait érzékíti. A táblázat átnézésekor három „kritikus pontot” találunk. Az első a 12.00—12.40 kézikerek-osztályrész-, a második a 14.00—14.20-, a harmadik pedig a 15.40—15.60 kézikerek-osztályrész között fekszik. (A fénysáv mindenkori helyzetét kézikerek-osztályrészek helyett természetesen közvetlenül millivoltookban is kifejezhetjük.) A hullámanalízis eredménye — annak ellenére, hogy két alkálifém egymás melletti meghatározása mindig egyike a legnehezebb feladatoknak — teljesen egyértelmű: az első és második kritikus pont („támpont”, ill. „nyugvópont”) a nátrium-, a második és harmadik pedig a lítiumhullám végpontjait mutatja. Ha a nagyobb leolvasási-értékből a kisebbet kivonjuk, a tizedmilliméternyi pontossággal meghatározott „hullámnagyságot” kapjuk. A hullám-végpontokat a közölt esetben arról ismerhetjük fel, hogy a fénysáv helyzete két-, sőt három-négy egymástáni leolvasás folyamán sem változik: a fénysáv vándorlásában gyakorlatilag „megáll”.

Vannak természetesen esetek, mikor a hullámvégpontok nem ismerhetők fel egykönnyen. Különösen nehéz feladat előtt állunk, ha a vizsgálandó oldat több, e mellett kisebb mennyiségben előforduló iont tartalmaz. Ily „összetett” hullámanalízist érzékít meg a német szöveg utolsó, hosszú táblázata. Ebben a táblázatban már nem találunk kifejezett nyugvópontokat és a hullámok végpontjainak helyzetére csak abból a körülményből következtethetünk, hogy bizonyos helyeken, ill. „feszültségi szakaszokon” a fénysáv haladási sebessége erősen csökken. Ily esetekben a hullámnagyság megállapítására azokat a támaszpontokat használjuk fel, melyeknél a fénysáv haladási sebessége a legkisebb.

A hullámanalízis számértékei alapján könnyen megszerkeszthetjük az illető hullámok görbéit, ill. hullámvonalait, ha pl. a feszültség számértékeit — 20—20-, ill. 10—10 — millivoltonként, vagy más megfelelő egységekben kifejezve, a koordináta-rendszer abszcissa-tengelyére, az üvegmérőlécen eszközölt leolvasásokat pedig — cm-ekben, vagy mm-ekben, de minden esetben tizedmilliméternyi pontossággal — az ordináta-tengelyére visszük fel.

Ily hullámvonal-képet ábrázol pl. a 2. sz. ábra. Az ábrán látható vastag vonal egy tömény ólomoldat szintetikus hulláma, melyet 1/500 galvanométer-érzékenység mellett határoztunk meg. Az ily hullám kiértékelése rendkívül egyszerű, mert az emelkedés előtti és utáni rész csaknem párhuzamosan fut az abszcissa-tengellyel és így számtalan pont-párt találhatunk, melyek között a hullám nagyságát lemérhetjük.

A 5. sz. ábra viszont nehezen kiértékelhető, összetett hullám képét mutatja. Itt a hullámvonal egyetlen szakasza sem párhuzamos az abszcissa-tengellyel és a különböző fémionokat képviselő hullámrészek kiértékelése már nehezebb feladat, bár némi gyakorlat mellett a legnehezebb meghatározások is egyértelmű eredményt adnak.

Néhány hullámanalízis után az analitikus már előre tudja, mely feszültségi szakaszokon belül fog a meghatározandó ion hullámvonala megjelenni és mely hullámpontokat kell a kiértékelés alapjául venni.

A hullámokat mérő- (összehasonlító-) oldatok segítségével értékeljük ki. Minél közelebb esik a mérőoldat koncentrációja a meghatározandó oldatéhoz, annál pontosabb és megbízhatóbb lesz az eredmény, s ezért *minél nagyobb számú mérőoldatot kell készenlétben tartani.*

Minden egyes mérőoldatot a legnagyobb gonddal — lehetőleg a hőmérséklet figyelembevételével — kell elkészíteni és az oldatot tartalmazó üvegedényre fel kell jegyezni, hogy:

1. Az oldat mily ionokat tartalmaz.
2. Az oldat bizonyos meghatározott térfogatában mennyi szabad sav vagy lúg van jelen.
3. Az oldat bizonyos meghatározott térfogata (rendszerint 5 vagy 10 ccm-e) hány mg hatóanyagot tartalmaz.
4. Az oldat bizonyos meghatározott térfogata mily nagy hullámot szolgáltat.
5. A hullámot milyen galvanométer-érzékenység mellett határoztuk meg.
6. A hullámot mily akkumulátor-feszültség mellett határoztuk meg.
7. A hullám nagyságának megállapítása mily hőmérsékleten történt.
8. Az oldat bizonyos meghatározott térfogatát mily összetételű és mennyiségű alapoldattal kell keverni.

Az oldatokat, célszerűen fokozatosan növekvő töménységük sorrendjében, üvegajtós szekrényben tartjuk, hogy a keresett oldatot könnyen meg lehessen találni. Az oldatok háta mögé rajzszöggel papírlapot erősíthetünk, melyre megfigyeléseinket jegyezzük fel. Különösen értékesek a különböző hőmérsékleten és általában: különböző fizikai adottságok mellett nyert hullám-nagyságokra vonatkozó feljegyzések, mert ezekből igen értékes következtetéseket vonhatunk.

Az oldatok koncentrációja természetesen mindenkor a meghatározandó oldatok töménységéhez igazodik. Ritka, vagy kis mennyiségben előforduló alkotórészek vizsgálatához 5, ill. 10 ccm-ként 0.01—1.00 mg hatóanyagot (pl. Cu-ot) tartalmazó mérőoldatokat, nagyobb mennyiségben előforduló alkotórészek meghatározásához pedig 5, ill. 10 ccm-ként 1—20 mg hatóanyagot tartalmazó mérőoldatot készítünk elő. Egy-egy gyakrabban előforduló ion meghatározásához 25, 30, sőt még ennél is több mérőoldat szükséges.

Az oldatok előkészítése, a tartályüvegek beszerzése és az előkészítő munka egyáltalában nagyobb befektetést és munkát igényel, de ez a befektetés bőségesen meghozza gyümölcsét: *megfelelő előkészítés mellett egy-egy alkotórész sok esetben egy-, de legfeljebb 2—3 perc alatt, az abszolút mennyiségre vonatkoztatott 0.1—0.3%-nyi pontossággal meghatározható.*

A meghatározás természetesen csak akkor teljesen pontos és megbízható, ha a vizsgálat alá kerülő alkotórészt ugyanolyan fizikai, kémiai és mechanikai feltételek mellett határozzuk meg, mint az összehasonlításhoz szolgáló mérőoldatot. Rendkívül fontos továbbá, hogy a megvizsgálandó- és a mérőoldat meghatározását közvetlenül egymás után végezzük, mert csak így lehet a hőmérséklet, stb., befolyását hathatósan kikapcsolni.

Megfelelő számú mérőoldat birtokában a meghatározás egyszerű, gyors és pontos:

a) A meghatározandó oldat 5 vagy 10 ccm-ét az elektrolizáló-edénykébe pipettázzuk.

b) Megfelelő mennyiségű alapoldattal keverjük.

c) A hullám nagyságát gyorsan lemérjük.

d) A kapott hullámnagyság alapján a mérőoldat-gyűjteményből kiválasztjuk a meghatározandó oldathoz legközelebb álló mérőoldatot.

e) Meghatározzuk a mérőoldat hullámának nagyságát és — amennyiben a vizsgálandó oldat meghatározásánál nem tartottuk volna be szigorúan a vizsgálati feltételeket — a vizsgálandó oldat hullámnagyságát a mérőoldat üvegedényén feltüntetett adatok pontos figyelembevételével megismételjük.

Egyenlő vizsgálati feltételek mellett a két oldat hatóanyag-tartalma között lineáris összefüggés áll fenn és ez a körülmény lehetővé teszi, hogy a keresett ion mennyiségét egy táblázatból közvetlenül leolvashassuk.

A vázolt munkarend figyelembevétele kizárja mindazokat a hibaforrásokat, melyek a polarográfus meghatározások szélesebb-

körű elterjedésének mindeddig útjában álltak és lehetővé teszi, hogy a vizsgáló- és ellenőrző-laboratóriumok feladatukat gazdaságosan és gyorsan elláthassák.

Azok a hibaforrások, mint pl. kapilláris-törések, hőmérséklet-különbségek, stb., stb., melyek a kémikust igen sok esetben a polarográfus meghatározástól elijesztették, a polarometriás meghatározás pontosságára nincsenek hatással. Miután a vizsgálendő oldatot csaknem egyidejűleg, pontosan ugyanazok az adottságok, ill. feltételek mellett vizsgáljuk, mint a kiértékeléshez használt mérőoldatot, az esetleges fizikai, kémiai, ill. mehanikai eltolódások egyformán befolyásolják a két meghatározást és az eredmény: minden esetben pontos és megbízható.

Hasonló gyorsaságot és pontosságot tudomásom szerint eddigéig még semmiféle eljárással sem sikerült elérni.

Gyors eljárás vizek szulfát-tartalmának meghatározására.

A szulfát-tartalom gyors meghatározása különösen talajvizek vizsgálatánál fontos. Ismeretes, hogy szulfát-tartalmú talajvizek könnyen megtámadhatják a betonfalazatot. Bizonyos töménységi határérték fölött a gipsz kikristályosodik és szétmorzsolja a falazatot.

Általában 500 mg/literre teszik azt a szulfát-tartalmat, melyen felül a gipsz veszélyessé válhatik, bár nagyon sok függ a beton szilárdságától és általában a helyi viszonyoktól.

A szulfát-tartalom gravimetriás meghatározására általában két nap szükséges. A régebbi előírások szerint a zavaró kalciumot $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ segítségével megelőzőleg el kell távolítani. Újabban L. W. Winkler megfelelő „javítási értékeket“ közölt, melyek segítségével a leválasztott Ca-csapadék súlyát a mindenkori mészkeménységnek megfelelően helyesbíthetjük. A meghatározásra azonban még így is csaknem 48 óra kell, mert a leválasztott kalciumoxalát-csapadékot éjjelen át többnyire pihentetjük, azután 130°C -nál szárítjuk, $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fölött újra pihentetjük és csak 24 órai állás után mérjük.

Az első gyors szulfátmeghatározást Winkler professzor dolgozta ki. Az eljárás lényegileg abban áll, hogy 5 ccm vizsgálandó vizet 2.5 ccm 10%-os sósavval és 2.5 ccm 10%-os klórbárium-oldattal keverünk és stopperórával mérjük azt az időt, mely az összeöntés és a zavarosodás fellépte között eltelik.

Ez az eljárás azonban csak mintegy 100 mg SO_4 pro 1000 ccm víz szulfát-tartalomig ad megbízható értékeket. Ezen a határértéken felül az eljárás felmondja a szolgálatot, mert a zavarosodás oly gyorsan következik már be, hogy a leolvasásnál tetemes hibát követhetünk el.

Érdekes véletlen, hogy a polarográfus, ill. polarometriás eljárás használhatósága viszont ugyanennél a szulfát-tartalomnál kezdődik s így a két eljárás igen szerencsésen egészíti ki egymást.

Az a körülmény, hogy 80—100 mg/liternél kisebb szulfát-tartalom esetén a polarográf felmondja a szolgálatot, az ólom-szulfát oldhatóságával magyarázható. A szulfát-tartalom polarográfus, ill. polarometriás meghatározása ugyanis azon alapszik, hogy meghatározott mennyiségű ólomsót — célszerűen ólomnitrátot — tartalmazó alapoldat polarográfus hullámának nagyságát a hozzákevert, szulfát-tartalmú víz, a fokozatosan növekvő szulfát-tartalomnak megfelelően fokozatosan csökkenti, mert az alapoldat vízben oldható ólomsója a vizsgált, szulfát-tartalmú vízzel vízben oldhatatlan ólom-szulfátot alkot, amely fehér csapadék alakjában válik ki az elektrolitból és — természetesen — minél több ólom-iont von el a szulfátos víz, annál kisebb lesz az ólom hulláma. Miután azonban a szulfátos víz hozzáadására keletkezett ólom-szulfát vízben észrevehetően oldódik, kisebb szulfát-tartalom esetén az alapoldat ólomhullámának nagysága nem mutat változást és az ember azt hihetné, hogy a vizsgált víz egyáltalában nem tartalmaz szulfátot. Oly laboratóriumban tehát, melyben polarográfus, ill. polarometriás vízvizsgálatra rendezkedtek be, érdemes lesz a Winkler-féle eljárásra is berendezkedni, hogy kis szulfát-tartalmú vizek esetében egy Winkler-féle ellenőrzőkísérletet lehessen elvégezni.

A polarográfus szulfátmehatározás a *közvetett* polarográfus meghatározások klasszikus példájául szolgálhat és — miután számos hibaforrást rejt magában — igen alkalmas a polarográfus, ill. polarometriás mérések pontosságát befolyásoló fizikai, kémiai és mechanikai tényezők tanulmányozására.

A polarográfus, ill. polarometriás szulfát-meghatározásnál a legnagyobb hibát akkor követjük el, ha nem vesszük tekintetbe az ólom-szulfát-csapadék „öregedési jelenségeit“.

Ismeretes, hogy a frissen leválasztott ólom-szulfátcsapadék oldhatósága állás közben jelentékenyen csökken. Ezt az „öregedést“ a csapadék szemnagyságának fokozatos növekedése okozza.

Az öregedési sebesség meghatározására több kísérletet végez-

tem, melyek eredményét a német szövegben közölt első két táblázat ismerteti.

A kísérletekhez szükséges alapoldatot Hans Hohn adatai szerint (Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, Julius Springer, 1937, Seite 42) készítettem el. 3.31 g ólomnitrátot, 17 g nátriumnitrátot, 2 ccm tömény salétromsavat és 2 g kollorezint 1000 ccm vízben oldottam. Az oldat elkészítését a német szövegben részletesen ismertetem.

Az első kísérletsort 20 ccm ólomnitrátos alapoldat (ú. n. „F”-alapoldat) és 5 ccm 0.01-moláris káliumszulfát-oldat keverékével végeztem. A két oldatot gyorsan az elektrolit-edénybe pipettáztam, üvegbottal összekevertem, haladéktalanul a polarográfba kapcsoltam és az ólomhullám nagyságát tizenötször egymásután, három percnyi időközökben, lemértem.

Az összeállítás szerint az ólomhullám nagysága az oldatok összekeverését követő első három perc alatt igen lényegesen csökken. A hullám 16.77 cm-ről három perc alatt 15.37 cm-re csökkent. A 6-ik perc végén a hullám 15.06 cm-, a kísérlet végén pedig 14.97 cm nagy volt. Az ólomhullám nagysága természetesen még tovább csökken, de az összekeverést követő első negyedóra elmúltával az öregedési folyamat annyira meglassul, hogy a gyorsan végrehajtható polarometriás meghatározás pontosságát többé nem befolyásolja. A következő táblázatban ismertetett ellenőrzővizsgálat teljesen azonos megállapításhoz vezetett.

Mindezek a vizsgálatok egyértelműleg azt mutatják, hogy az elektrolitot összeöntés, ill. összekeverés után legalább is *egy negyed órán át nyugodtan kell hagyni* és csak ezután lehet a meghatározáshoz hozzáfogni.

A táblázatokból azonban az is kitűnik, hogy az egyik galvanométer-érzékenység mellett kapott értéket nem lehet minden további nélkül egy más érzékenységre átszámítani. Az átszámításoknál mutatkozó törvényszerűséget abban foglalhatjuk össze, hogy ha egy kisebb érzékenységnél kapott értéket egy nagyobb érzékenységre számítunk át, akkor a kapott értékszám mindig magasabb, mint az empirikusan meghatározott érték és viszoni. Ez a jelenség a hullám különleges alakjával áll összefüggésben. Ha ugyanis az ólom hullámát — amint azt pl. gyors tömegvizsgálatnál tenni szoktam — 0.00 és 1.00 Volt feszültség között vesszük fel, akkor nemcsak a tulajdonképeni, szorosán vett ólomhullámot mérem le, hanem lemérem egyúttal az ólomhullám előtt és az ólomhullám után lévő diffúziós-áramvonalat is. Miután pedig ezeknek a diffúziós áramvonalaknak nagysága, ill. „mere-

deksége“ nem nő egyenes arányban az oldat töménységével, bizonyos állandók adódnak ki, melyeket minden egyes érzékenységsorozatra külön-külön meg kell állapítani.

Az ólom polarográfus, ill. polarometriás hullámának megállapításánál tehát nemcsak az idő-tényezővel kell számolni, hanem több — részben állandó, részben változó — átszámítási tényezővel is s éppen ez a körülmény indított engem arra, hogy oly eljárást dolgozzak ki, melynél *semmiféle átszámítási tényező sem szerepel*.

Az ezirányú kísérletek azt mutatták, hogy a különböző „faktorokat“ csak úgy lehet kiküszöbölni, hogy minden egyes elem meghatározásához megfelelő számú mérőoldatot készítünk és a vizsgálandó oldatot a hozzá legközelebb álló s vele csaknem egyidejűleg, teljesen azonos fizikai, kémiai és mechanikai feltétel mellett meghatározott mérőoldat alapján határozzuk meg.

Az eljárásom elvének igazolására végrehajtott kísérleteket és számításokat a német szövegben részletesen ismertettem. A következőkben még csak az eljárás legcélszerűbb gyakorlati kivitelét szeretném megadni:

1. Mindenekelőtt az alapoldatot készítjük el dr. Hans Hohm adatai szerint.

2. Azután 20 különböző mérőoldatot állítunk be 5 ccm-ként 1—20 mg SO_4 -tartalommal.

3. Az egyes mérőoldatok hullámnagyságát 20 ccm alapoldat és 5 ccm mérőoldat keverékével, 0.00 és 1.00 Volt feszültség között, legfeljebb 1/150 galvanométer-érzékenység mellett és minden esetben 20 percnyi állás után határozzuk meg. Miután a hullámnagyság ismerete csak a megfelelő mérőoldat kiválasztása céljából szükséges, mert hiszen a pontos meghatározást a vizsgálandó oldat hullámával egyidejűleg végezzük, elég, ha minden ötödik oldatot mérjük le a polarométeren: a többinél az értékeket egyelőre interpoláljuk.

4. Az alapoldat és a megfelelő számú mérőoldat elkészítése után hozzáláthatunk a tulajdonképeni vizsgálathoz. E célból a vizsgálandó oldatot pontosan ugyanúgy határozzuk meg, mint a mérőoldatot és a kapott hullámnagyság alapján kiválasztjuk a legközelebb eső mérőoldatot. Ha talajvízzel van dolgunk, úgy a vizsgálandó oldat szulfát-tartalmát közvetlenül a kiválasztott mérőoldat címkéjére feljegyzett hullám-értékszám alapján értékelhetjük ki. Pontos meghatározásoknál a vizsgálandó oldatot újból le kell mérnünk, majd közvetlenül utána a kiválasztott mérőoldatot is bemérjük, mindkét keveréket 20 percig nyugton hagy-

juk és ez idő eltelte után a két hullámot közvetlenül egymás után, tizedmilliméternyi pontossággal lemérjük.

A fenti keverési arány — tehát négy rész alapoldat és egy rész vizsgálendő oldat — betartása esetén mindig megfelelő ólomfelesleggel rendelkezünk és a Ca-ionok hatása nem érvényesül. A vizsgálati adatokat rendszerint a javított Winkler-féle eljárással ellenőriztem.

Az ellenőrzött vizsgálatok szerint az új módszerrel 3.10^{-5} g pontosságot érhetünk el.

A hullám-végpontok leolvasásánál célszerűen úgy járhatunk el, hogy a potenciométer-hengert 1.00 Volt feszültségre állítjuk és a hullám felső számértékét leolvassuk, azután az áramszedő-kereket felemeljük és nyomban leolvassuk a 0.00 feszültségi állásnak megfelelő számértéket. E két leolvasás minden esetben egy percen belül elvégezhető.

Oldási folyamatok vizsgálata polarometriás úton.

Gyors lefolyású oldási folyamatok egyidejű minőleges és mennyileges ellenőrzése eddig csak igen kevés esetben volt kivihető. Rendszerint csak a már végbement változások termékeit lehetett pontosabban megvizsgálni.

A Kučera-féle csepegő katód bevezetése és az áramfeszültségi görbék önműködő feljegyzése ezen a téren is korszakalkotó újítást jelentett. A különböző oldatokban jelenlévő ionok egyidejű, teljesen önműködő, minőleges és mennyileges feltüntetése oly analitikai területeket is tárt fel, melyek eddigelé sem kémiai, sem fizikai módszerekkel nem voltak hozzáférhetőek.

Ezek között az új területek között elsősorban a *levegő- és savkorróziók* vizsgálatát akarom felemlíteni.

Ismeretes, hogy a különböző vizeknek betonra gyakorolt hatását bizonyos mértékig konduktometriás módszerekkel is ellenőrizhetjük. Az agresszív vizek oldó hatást gyakorolnak a betonra és a korrózió mértékét az elektromos vezetőképesség változása mutatja. A víz behatására fellépő változásokat azonban a konduktometria kizárólag mennyilegesen mutatja, holott sok esetben igen érdekes volna megtudni, hogy melyek azok az ionok, ill. ion-csoportok, melyek ezeknél a változásoknál a főszerepet játszóak? A mennyileges oldásviszonyok ismerete fontos ugyan, de a korrózió tulajdonképeni okára, valamint a korróziós-folyamat lefolyásának ellenőrzésére nem mutat rá, ill. nem nyújt lehető-

séget. A legtöbb esetben nem elegendő annak ismerete, hogy bizonyos időn belül mennyire emelkedett a víz vezetőképessége. Azt is fontos volna tudni, hogy *melyek azok az ionok, melyek a korrodáló víz behatását elsősorban elősegítik? Mily ion-egyensúly-eltolódások lépnek fel a korrodáló behatások folyamán és mely ion-fajok, ill. ion-csoportok azok, melyek a vizek korrodáló behatását csökkentik, ill. gátolják?*

Az eddig ismeretessé vált munkamódszerek ezeknek a kérdéseknek csak egyrészt tudtak választ adni és a Heyrovsky—Shikata-féle polarográfus eljárás kétségkívül az első, mely egyidejűleg mindkét irányban, tehát úgy mennyileges, mint minőleges irányban is felvilágosításokat nyújt.

A fentiekkel legalább is egyenlő fontosságú vizsgálatokra nyílik alkalom a *különböző fémeknek, ill. fémötvényeknek savállósága terén is*. Ezeknél a vizsgálatoknál a minőleges ionviszonyok megvilágítása különösen fontos és a saválló fémötvények, ill. a rozsdamentes vas- és acélfajták ipari előállítása még sok értékes következtetést vonhat a különböző savak által előidézett oldási folyamatok szakszerű polarográfus ellenőrzéséből.

Hogy azonban a polarográfia minden tekintetben meg tudjon felelni feladatának, *ki kellett küszöbölni a polarográfiának véleményem szerint egyetlen hibáját, a hullámnagyságnak polarogramok segítségével való kiértékelését*. Aki már behatóbban foglalkozott polarográfus vizsgálatokkal, az nagyon jól tudja, hogy sorozatos vizsgálatoknál, új módszerek kidolgozásánál, tájékoztató vizsgálatoknál és általában, minden oly esetben, midőn a vizsgálati eredményre sürgős szükség van, mikor az analitikus valamely közbenső vizsgálat eredményének ismerete hiányában nem vizsgálhat tovább, az ember alig bírja bevárni a polarogramok előhívását, kimosását, kiszárítását és kiértékelését. Ezek a folyamatok még oly esetekben is, midőn fényképeszetileg iskolázott személyzet áll rendelkezésre, kereken félórát vesznek igénybe, sőt ha azt akarjuk, hogy a polarogramm, mint értékes vizsgálati bizonylat, hosszabb ideig fehér maradjon, úgy az előhívott polarogramot alaposan ki kell mosni és ilyenkor egy óráig is kell várni az eredményre.

Nagyon sok oldási folyamat azonban úgyszólván pillanatok alatt megy végbe és ha ily folyamatokat szakszerűen óhajtunk ellenőrizni, oly módszerekkel kell rendelkezünk, melyek a mindenkori ion-helyzetről pillanatok alatt pontos képet nyújtanak.

Az egyetlen módszer, mely az ilyenmű vizsgálatoknál számításba jöhet, a polarometriás módszer.

A következőkben a korróziós kísérletek technikai kivitelével óhajtok foglalkozni és röviden meg szeretném jelölni azokat a vizsgálati feltételeket, melyeket gyors és megbízható eredmények elérése esetén figyelembe kell venni.

Oxigénkorrózióknál nélkülözhetetlen — és savkorrózióknál is fontos feltétel a *körlég zavaró befolyásának teljes kirekesztése*. Ez egymagában még nem okozna különösebb akadályt, de arra is gondolnunk kell, hogy *a reakciótérből állandóan mintát kell tudni venni és ezeket a mintákat pillanatokon belül meg kell tudni vizsgálni*.

A fenti feltételeknek megfelelő készüléket az 5. ábra érzékelteti.

A készülék két főrészből áll, ú. m. az „R” reakció-edényből és az „E” elektrolizáló-edényből. A vizsgálandó vizet „W. R.”-tartányból, „H₂” csapon és „G₂” üvegsövön át vezetjük a reakció-edénybe, ügyelve arra, hogy az edénybe jutó víz néhányszor teljesen kicserélődjék.

A reakcióedény fenekén elhelyezett próbadarabokra gyakorolt folyadék-behatás ellenőrzése végett a folyadékot időnként a „Gz.” gumidugó benyomása által az elektrolizáló-edénykébe nyomjuk, a „Gb” gumilabda segítségével a „Kp”-kapillárisból megfelelő mennyiségű vegyszerrel keverjük és a 0.8 Volt feszültség körül mutatkozó oxigénhullám nagyságát a már ismertetett polarometriás eljárással lemérjük. A meghatározások gyorsaságának növelése végett az áramszedő-kereket a kísérletileg meghatározott optimális hullámszakaszra állítjuk, amikor is az áramkör egyszerű bekapcsolásával a hullámvonal tetején jelenik meg a fénysáv. Ha most az áramszedőt felemeljük, a feszültség önműködően 0-ra csökken és ebben a helyzetben közvetlenül a hullámbázist olvashatjuk le. Némi gyakorlat esetén az *oxigénhullám nagyságának pontos és megbízható meghatározása egy percen belül kivihető*. Nem akarok e helyen szükségtelen ismétlésekbe esni ezért a gyakorlati kivitel részleteit illetőleg az eredeti német szövegre kell utalnom.

Ha *teljesen zárt rendszerben, pontosan megállapított mennyiségű folyadékkal* óhajtunk kísérletezni, úgy célszerűen a 6. ábrában ismertetett készüléket használhatjuk.

A fenti berendezés minden tekintetben szavatolja a kísérletek kvantitatív jellegét. A vizsgált oldat a körléggel egyáltalában **nem** jut érintkezésbe és a folyadékból még napokig tartó kísérleteknél sem vész el egyetlen csepp sem. Ezt úgy értem el, hogy *a csepegő katódot közvetlenül a reakciótérbe szereltem*, mikor is

minden egyes mérés az egész diszponibilis oxigénmennyiség felől tájékoztat.

Egy további eltérés az 5. ábrában látható készülékkel szemben abban áll, hogy az egyes vegyszereket külön pipettákkal adagoljuk. Ha a pipetta csapját megnyitjuk és a pipetta gumidugóját óvatosan meglazítjuk, úgy a pipettában lévő folyadék akadálytalanul a reakciótérbe hozható.

A polarometriás ellenőrző-vizsgálatokat tetszésszerű időközökben és tetszésszerű számban, pillanatok alatt elvégezhetjük.

Ércek és kőzetek réztartalmának gyors elektroanalitikai meghatározása.

A Földtani Intézet laboratóriumában kidolgozott alábbi eljárás szerint ércek és kőzetek réztartalma mindennemű előzetes kémiai elválasztás és lefénnyképezés nélkül is gyorsan és pontosan meghatározható. Ólom, vas, kobalt, nikkel, cink, mangán, földfémek és alkálifémek jelenléte nem zavarja a meghatározást.

2 g középfinoman eldörzsölt anyagot 100 ccm-es hengerpohárba mérünk és az óraüveggel lefedett pohárba óvatosan 20 ccm királyvizet öntünk. Az edényt ezután a pezsgés megszűntéig hidegen nyugton hagyjuk, majd a nitrózus gőzök eltávoztáig vízfürdőn melegítjük. Az óraüveget vízzel leöblítjük és a hengerpohár tartalmát szirupsűrűségig bepároljuk. Ha nagyobb mennyiségű anyag marad oldatlanul, úgy kerekén 50 ccm lepárolt vizet öntünk a pohárba és az oldhatatlan részt rövid digerálás után leszűrjük. Most az oldatot ismét szirupsűrűségig pároljuk, 20 ccm-es mérőlombikba öblítjük, a hengerpoharat cseppenként — célszerűen csepegtető-üvegből — hozzáadott vízzel kimossuk és a mérőlombikban lévő folyadékot a jelig feltöltjük. Az így előkészített oldatból egy-egy meghatározáshoz 5 ccm-t pipettázunk az elektrolit-edénykébe.

Ércek esetében a királyvizes feltárás rendszerint elégségesnek bizonyul. Kőzeteket azonban ajánlatos 5 ccm tömény salétromsav és 15—25 ccm folyosav keverékével lefüstölni. A lefüstölés azzal az előnnyel jár, hogy rendkívül kevés oldhatatlan maradékot hagy hátra és így a szűrést és a másodszori bepárlást elkerülhetjük.

A polarometriás réz meghatározás fölös ammónia jelenlétében kerül kivételre. Az ammónia fölösleg három célt szolgál:

1. A besűrítés után visszamaradó savat teljesen lesemlegesíti.

2. A rézsókat réz-tetramin-vegyületekké alakítja, melyek hulláma kereken négyszer oly nagy, mint a szokásos szervesetlen savakkal képzett rézsóké és ezzel elérjük azt, hogy még nyomokban jelenlévő rézvegyületeket is pontosan meg lehet határozni.

3. Az ólom-, vas-, alumínium- és titán-vegyületek csapadék alakjában válnak le és — mint nem-ionizált anyagok — a meghatározást nem zavarják.

Eleinte attól tartottam, hogy a nagymennyiségű, nagyfelületű, pelyhes csapadék a kis mennyiségben jelenlévő rézionokra adszorpciós hatást fog gyakorolni, de az ilyirányú kísérletek ezt az aggályt semmiféle tekintetben sem erősítették meg.

Az ammóniában ugyancsak oldódó cink és mangán azért nem zavar, mert hullámuk messze a rézhullám mögött jelenik meg.

A meghatározáshoz szükséges ammóniás alapoldatot dr. Hans Hohn adatai szerint (Chemische Analysen mit dem Polarographen, Julius Springer, 1937) a következőképpen készíthetjük el:

200 g klórammóniumot egy liter lepárolt vízben oldunk, majd 200 ccm tömény ammóniát és 200 ccm 2%-os tilóz-oldatot öntünk hozzá és az oldatot 2000 ccm-re töltjük fel. Ebből az alapoldatból egy-egy meghatározáshoz 20 ccm-t veszünk.

Most 50 ccm-es elektrolizáló-edénykébe 20 ccm alapoldatot és 5 ccm vizsgálandó oldatot pipettázunk, a folyadékot vékony üvegpálcával jól összekeverjük, haladéktalanul a polarométerbe kapcsoljuk és a rézhullámot lemérjük.

4 volt akkumulátor-feszültség mellett a rézhullám 1.6 és 4.00 sz. menet között jelenik meg. A Kohlrausch-hengert célszerűen már előre a 4.00 sz. menetre állítjuk be és az oldat bekapcsolása után nyomban a hullám felső végpontját mérhetjük le. Ezután az áramszedőt az 1.60 menetre helyezzük és haladéktalanul lemérjük a hullám alsó végének helyzetét is. A két mérés közötti különbség közvetlenül a tizedmilliméternyi pontossággal kifejezett rézhullám nagyságát adja.

A kapott rézhullámot az egyidejűleg meghatározott, legközelebb eső mérőoldat alapján értékeljük ki.

Az összehasonlításhoz, ill. kiértékeléshez szükséges, mintegy 20 drb. mérőoldat beállítását — rendkívüli gondossággal és szabotossággal — Vogl Mária dr. okl. középiskolai tanár, kir. vegyész végezte.

Kis kobaltmennyiségek gyors, polarometriás meghatározása ércekben és kőzetekben.

Cink és nikkeltávollétében a kobalt — még nyomokban is — könnyen és gyorsan, mindennemű kémiai elválasztás és fényképezés nélkül is meghatározható. A meghatározás a rézhez hasonlóan, ammóniás közegben történik. Az ammónia behatására a vas, alumínium, króm és titán csapadék alakjában válik le és így nem zavar, míg a kobalt, mangán és réz komplex ammóniumsókat alkot és oldottan marad. Szerencsére a réz hulláma jóval a kobalté előtt, a mangánhullám pedig jóval a kobalthullám mögött jelenik meg s ezért a hullámok aránylag könnyen elkülöníthetők.

A kobalt meghatározásához ugyanazt az ammóniás alapoldatot használhatjuk, melyet a réz meghatározásánál ismertettünk. (L. c., 41. oldal.) A tilóz-oldat a csillapító-kolloid szerepét játssza, a higanycsepp esését mérsékli és az oldat viszkozitását növeli, míg a klórammónium a hullám alakját javítja.

A kísérleteket a dr. Geissler-féle polarográfval, 1/30 galvanométer-érzékenység mellett végeztük és minden egyes esetben 20 ccm alapoldatot 5 ccm vizsgálandó kobalt-oldattal kevertünk. A keverék — különösen sok vas és alumínium jelenlétében — nem teljesen reakciómentes és a meghatározást nyomban az oldatok összekeverése után kell végrehajtani.

4 volt akkumulátor-feszültség mellett a kobalt hulláma a Kohlrausch-dob 5. és 7. menete között jelenik meg. Tekintettel a kis kobaltmennyiségre és a nagy galvanométer-érzékenységre, mindenekelőtt az alapoldat hullámát — az ú. n. „alaphullámot“ kell meghatározni, mert hiszen nagyobb galvanométer-érzékenység alkalmazása esetén már maga az alapoldat is igen jelentékeny hullámot mutat, melyet a kobalthullám kiértékelésénél az alapoldat + kobaltoldat hullámának összegéből le kell vonni. Az „alaphullám“ keletkezését azzal magyarázhatjuk, hogy a csepegő katód minden esetben meghatározott nagyságú elektromos áram keletkezésére szolgáltat indító-okot, mert a csepegő katód higanyfelülete folytonosan felújul és minden egyes higanycseppcsekkét a katódpotenciálra kell feltölteni. Az „alaphullám“ minden esetben ennek a „töltőhullámnak“, ill. töltőáramnak a kifejezője.

Az alaphullám meghatározása céljából 20 ccm alapoldatot 5 ccm lepárolt vízzel kevertem, míg a Co-hullám meghatározásánál 20 ccm alapoldat és 5 ccm Co-oldat hullámának nagyságát mértem le. A két meghatározást gyors egymásutánban, teljesen azonos kémiai, fizikai és mehanikai feltételek mellett kell végre-

hajtani. Co jelenléte esetén a második meghatározás mindig nagyobb hullámot szolgáltat, mint az alapoldat és lepárolt víz keveréke. A Co-hullámot megkapjuk, ha az alapoldat+Co-oldat hullámának nagyságából az alapoldat+lepárolt víz hullámát levonjuk.

A Co-oldatot a következőképen állíthatjuk elő:

2 g közepfinoman elporított anyagot 20 ccm királyvízben oldunk, a savfölösleget vízfürdőn elűzzük, a maradékot 30 percen át 180°-ra hevítjük, lehűtjük, tömény sósavval felvesszük és a vízfürdőn való bepárlást, ill. 180°-ra való hevítést megismételjük. A sósavas bepárlás és az azt követő hevítés a nitrátok teljes elűzését célozza. Többértékű fémek jelenlétében ugyanis a salétromsav zavarokra adhat okot. A kihevített maradékot most kevés tömény sósavban oldjuk, szirupsűrűségig pároljuk, 20 ccm-es mérőlombikba öntjük, az edényt utána öblítjük és az oldatot a jelleg feltöltjük. Egy-egy meghatározáshoz ebből a törzsoldatból 5 ccm-t pipettázunk le.

A kis Co-tartalomra való tekintettel a polarometriás meghatározást a legnagyobb gondossággal kell végrehajtani. Az akkumulátort ajánlatos már 20—30 perccel a meghatározás előtt bekapcsolni, mert a feszültség eleinte mindig ingadozásokat mutat. A voltmérőt mindig nagyítóüveggel kell leolvasni és a feszültséget minden egyes meghatározás előtt a lehető legpontosabban kell beállítani. A kísérletek azonban a legnagyobb óvatosság ellenére sem jártak teljes sikerrel mindaddig, míg az üveg-mérőléceket és a távcövet be nem szereltük. Ez könnyen érthető, ha meggondoljuk, hogy a végrehajtott kísérletek során a Co-hullám nagysága többnyire 1 mm alatt maradt.

A meghatározás pontosságát azzal növelhetjük, hogy nem az 5.0 és 7.0 menet között fekvő teljes hullámot, hanem annak legmeredekebb részét alkotó, a 6.0 és 6.8 menet közé eső rész hullámát hasonlítjuk össze az alapoldat+víz keverékének hullámával.

A Co-hullámot a már ismert módon, megfelelő mérőoldatsorozat segítségével értékeljük ki.

A német szöveg részletesen ismerteti az alaphullám- és Co-hullám meghatározásának egyes gyakorlati fogásait és a szükséges adatok kiszámítását részletes táblázatokkal és gyakorlati példákkal illusztrálja.

A budapesti Szent István-forrás vizének vizsgálata.

Az ásványvizek vizsgálatánál használatos módszereket — elsősorban a polarometriás eljárások alkalmazhatósága tekintetében — a budapesti Szent István-forrás vizsgálatával kapcsolatban tettem beható vizsgálat tárgyává.

E forrás vizét a Székesfővárosi Vegyészeti- és Élelmiszer-vizsgáló-Intézettel párhuzamosan vizsgáltam s ez a körülmény nagymértékben előmozdította a vizsgálatok sikerét, mert Hunkár Béla dr. igazgató úr lekötelező szívességgel rendelkezésemre bocsátotta a vezetése alatt álló fővárosi intézet vizsgálatainak eredményét és Sarló Károly dr. fővegyész úr, a székesfővárosi intézet vízosztályának vezetője, esetenként szíves volt közölni velem módszertani tekintetben tett megfigyeléseit. Ilymódon minden egyes alkotórészre több párhuzamos vizsgálat eredménye áll rendelkezésemre s az egyes vizsgálati módszereket a legkülönbözőbb irányban ellenőrizhettem.

A párhuzamos vizsgálatoknál a lehetőség szerint arra törekedtünk, hogy az új fizikai módszereknek minél szélesebbkörű alkalmazási teret biztosítsunk és nagy megnyugvással töltött el az a körülmény, hogy polarometriás vizsgálataim eredményét Jaschik dr. székesfővárosi fővegyész és Radics Ilona dr. székesfővárosi vegyész spektrográfus vizsgálatai minden tekintetben a legmesszebbmenőleg megerősítették.

A mintákat az összes érdekelt intézetek kiküldötteinek jelenlétében és a német szövegben részletesen leírt módon, 1938. évi november hó 10-én vettem s a vizsgálatokat 1939. évi február hó elején fejeztem be.

Mindenekelőtt a kémiai meghatározások terén észlelt érdekesebb adatokat szeretném az alábbiakban röviden ismertetni:

A *kovasav* meghatározásánál akkor kaptuk a legjobb eredményt, midőn a sósavval bepárolt és mintegy két órán át 110° C-ra hevített száraz maradékot *hideg* vízzel hoztuk oldatba és a szűrőre vitt *csapadékot mindaddig hideg vízzel mostuk*, míg a sók főtömege a szűrletbe nem ment. Meleg vizet csak a mosási folyamat végén használtunk. Kitűnt ugyanis, hogy a sósavval leválasztott kovasav igen könnyen egyesül a jelenlévő kationokkal, ha az oldást és mosást melegen végezzük — még az esetben is, ha gondosan dehidráltuk. A melegen való oldás, ill. mosás a kovasav súlyára vonatkoztatva 3—5%-os eltérést is okozhat.

A *vas* nagyon nehezen válik le az oldatból, ha kis mennyiségben van jelen. Leghelyesebben járunk el, ha a kovasav szűr-

letét hidrogénszuperoxidral oxidáljuk, 1—2 g ammóniumkloridral keverjük, a vas leválasztásánál néhány csepp ammóniafelesleget alkalmazunk és az egy-két percig forrásig hevített folyadékot másnapig nyugodtan hagyjuk.

A csapadékot 24 órai állás után szűrtem, forró, ammónium-nitrátot tartalmazó vízzel mostam, nedvesen égettem, káliumbiszulfáttal feltártam, kénhidrogénnel redukáltam és századnormál káliumpermanganát-oldattal titráltam. Az ily módon talált vas-értékszám rendszerint kissé nagyobb, mint a kolorimetriás úton meghatározott vastartalom, mert a hosszas bepárlás, hevítés, szűrés, stb. folyamán rendszerint vastartalmú por kerül az anyagba. Általában véve tehát helyesebbnek tartom, ha a vasat külön próbából, kolorimetriás úton határozzuk meg.

Aluminiumot és *titánt* nyomokban sem találtam és ezt a körülményt úgy Szelényi Tíbor dr. fővegyész vizsgálatai, mint saját polarometriás méréseim is megerősítették. Így pl. Szelényi Tíbor dr. a víz spektrogrammjában egyetlenegy jellemző aluminium, ill. titán-vonalat sem talált.

A *kalciumot* a klasszikus Winkler-féle eljárással határoztam meg, a kehelytölcsérrre hozott csapadék szárítását azonban három fázisban végeztem. Kitűnt, hogy a csapadék „gyors” szárítása — klórkalcium-hexahidráton átszívott levegővel — nem ad teljesen kifogástalan eredményt. Ha minden tekintetben kifogástalan eredményhez akarunk jutni, akkor a csapadékot mintegy 2 órán át 105° C-nál kell szárítani és utána kereken 24 órán át $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -val töltött exszikkátorban kell tartani.

A *stroncium* és *bárium* meghatározása nagyon nehéz feladat, ha 1 rész stronciumra legalább is 50 rész kalcium nem esik, mert az ammónium-oxaláttal való leválasztásnál nagyobb stroncium- és bárium-mennyiség maradhat oldatban. Ha teljesen megbízható értékszámokhoz akarunk jutni, úgy a meghatározást célszerűen Groves szerint (l. A. V. Groves, *Silicate-Analysis*, London, Thomas Murby, 1937, 138—140. oldal) végezhetjük:

500 ccm vizet 50%-os kénsavval semlegesítünk és a semleges folyadékba kereken tízszer annyi 50%-os kénsavat öntünk, mint amennyi a semlegesítéshez szükséges volt. A folyadékot most vízfürdőn mintegy 250 ccm-re szűkítjük be, teljes lehűtés után 1000 ccm 95—96%-os alkoholt öntünk hozzá, az egészet jól összekeverjük és másnapig ülepedni hagyjuk.

A csapadékot ezután leszűrjük és 75%-os alkohollal jól kimossuk. A kimosott csapadékot platinatégelybe hozzuk, elhamvasztjuk és rövid ideig mérsékelt vörösizzásig hevítjük. A szulfá-

kokat a tízszeres mennyiségű nátriumkarbonáttal megolvasztjuk, az olvadékot vízzel kilúgozzuk, szűrjük és a karbonátokat addig mossuk szódatartalmú vízzel, míg a szűrlet 1 ccm-nyi mennyisége BaCl_2 -dal többé csapadékot nem ad.

Erre a tölsér alá 100 ccm-es hengerpoharat állítunk, a szűrőn lévő karbonátokat híg salétromsavval oldatba hozzuk és a szűrőt langyos vízzel jól kimossuk.

A salétromsavas oldatot homokfürdőn szárazra pároljuk, a kalciumot Rawson szerint 1.445 fajsúlyú salétromsavval — mintegy három órai gyakori kevergetés mellett — kioldjuk, jénai G 4-üvegtégyelen szűrjük, a fenti fajsúlyú salétromsavval mossuk és az oldhatatlanul visszamaradt $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -csapadékot kevés langyos vízben oldjuk.

A bárium leválasztása céljából a salétromsavas oldatot ammóniával semlegesítjük, néhány csepp ecetsavat adunk hozzá (az ecetsav jelenléte meggátolja az esetleg még nyomokban jelenlévő kalcium leválását), 10 ccm 35%-os ammónium-acetát-oldattal keverjük, forrásig hevítjük és a báriumot 5 ccm 10%-os ammóniumbichromát-oldattal leválasztjuk. A folyadék lehűtésekor a bárium-csapadék gyorsan leválik és csakhamar szűrhető. A leszűrt csapadékot híg ammónium-acetát-oldattal mossuk, míg a lefutó mosóvíz többé nem mutat sárga színeződést. A csapadékot elégetjük és báriumchromát alakjában mérjük.

A stroncium meghatározása céljából a báriumchromát-csapadék szűrletéhez néhány csepp salétromsavat adunk, az oldatot mintegy 100 ccm-re szűkítjük be és a stronciumot ammóniumkarbonát-oldatban leválasztjuk. (Fontos, hogy az ammóniumkarbonát-oldat ammónia-reakciót mutasson!)

A csapadékot szűrőre visszük, kevés forró vízzel mossuk, kevés forró sósavban oldjuk és a szűrőt forró vízzel jó kimosuk. Ha az ammónia a krómot nem oldotta volna teljesen fel, úgy az oldat ibolya-, ill. zöldes színt vesz fel, de ezek a krómnyomok a stronciumszulfát későbbi tisztítása folyamán teljesen eltávoznak.

A sósavas stroncium-oldathoz néhány csepp 50%-os kénsavat adunk, az oldatot lehetőleg kis térfogatra hozzuk, ugyanoly térfogatú tömény alkohollal keverjük és éjjelen át állni hagyjuk.

Másnap a stronciumszulfát-csapadékot kis szűrőre hozzuk, elhamvasztjuk, izzítjuk és mérjük.

A fenti eljárás tetszőleges kalcium-stroncium-arány mellett is teljesen megbízható értékszámokat szolgáltat. Tekintettel azonban arra, hogy a legtöbb ásványvíz sok kalcium mellett csak igen

kevés stronciumot tartalmaz, csak *lényegtelen hibát követünk el, ha a stroncium- és bárium mennyiségét a Winkler szerint leválasztott oxalát-keverékből határozzuk meg.* A kalciumot azonban **ez** esetben is a Rawson-féle eljárással, tömény salétromsavval szoktam eltávolítani és az oldhatatlan maradékban lévő stroncium-nitrát+báriumnitrát-keveréket polarometriás úton határozom meg. A földtani intézet laboratóriumában bevezetett eljárás tehát a következő munkafolyamatokból áll:

1. A kalcium, stroncium és bárium együttes leválasztása Winkler szerint ammóniumoxaláttal.

2. Az oxalátok átalakítása nitrátokká sósavas oldással és salétromsavas lefüstöléssel.

3. A kalcium eltávolítása Rawson szerint, tömény salétromsavas kioldással.

4. A stroncium és bárium egyidejű polarometriás meghatározása az általam kidolgozott eljárással.

Az eredményeket szükség esetén a Groves—Rawson-féle gravimetriás eljárással szoktam ellenőrizni.

A *kálium, nátrium* és *lítium* gravimetriás meghatározását egy és ugyanazon próbamennyiségből szoktam elvégezni. A tiszta klorid-keveréket Winkler szerint szoktam előállítani (l. *Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium von Prof. Dr. L. W. Winkler, zweiter Teil, Seite 134 bis 138*). A száraz klorid-keverékből ezután vízmentes butilalkohollal kivonom a lítiumot és az oldhatatlan részben meghatározom a káliumot és nátriumot.

Azáltal, hogy a lítiumot nem külön próbából, hanem a káliummal és nátriummal egyidejűleg határozzuk meg, nagyon sok időt és fáradságot takarítunk meg. Szabatos kísérletek beigazolták, hogy gondos munka esetén a lítium kivonása nem jár kálium- és nátriumveszteséggel. Különösen akkor nem lesz szó veszteségekről, ha a kivont lítiumot polarometriás úton határozzuk meg, mert az utóbbi meghatározásnál a lítiummal egyidejűleg a butilalkohollal kioldott, kismennyiségű kálium- és nátriumot is pontosan megállapíthatjuk.

A későbbiekben ismertető polarometriás lítium-meghatározástól eltekintve, valamennyi munkafolyamat általánosan ismert és legfeljebb a butilalkoholos lítiumkivonás egy újabb kiviteli változata érdemel említést.

Groves (l. c., 133. oldal) szerint az összes lítiumot tartalmazó, tiszta kloridok keverékét kevés vízzel 50 ccm-es Erlenmeyer-lombikba öblítjük, 1 csepp sósavval megsavanyítjuk és teljesen

szárazra pároljuk. Hogy a folyadék elpárolgását meggyorsítsuk és a gőzök kondenzációját csökkentjük, a lombik nyakát nemez-burokkal vesszük körül. Úgy az oldat bepárlását, mint az ezt követő butilalkoholos kivonást elektromos fűtőlap fölött végezhetjük.

A teljesen száraz, lehűtött sókeverékre most 10 ccm vízmentes, égetett mészről frissen lepárolt butilalkoholt öntünk, a lombikot visszacsepegő-hűtővel látjuk el és az oldószert állandó forralás közben mintegy 10 percig engedjük a sókeverékre behatni. Ezután a butilalkoholos litiumoldatot szívópalackba helyezett üveg-szűrőtégelyen át szűrjük, az oldatot a sókeverékről jól leszívátjuk, platinatégelyben bepároljuk, 170° C-nál szárítjuk és a litiumot klorid alakjában mérjük.

A *mangántartalom* meghatározása céljából a Grovesnek (l. c. 94—95. oldal) a kőzetek vizsgálatára kidolgozott módszerét az alábbi kivitelben vizek vizsgálatára is alkalmassá tettem:

1000 ccm vizet 1500 ccm-es Erlenmayer-lombikba öntünk, 10 ccm tömény kénsavval megsavítunk és mintegy 100 ccm térfogatra szűkítünk be.

A folyadékból kivált szulfátokat leszűrjük, néhány csepp foszforsavat adunk az oldathoz és 0.1—0.3 g kálium- vagy nátrium-perjodáttal keverve, lassan forrásig hevítjük. A permanganát színe előbb vagy utóbb, de minden bizonnyal megjelenik.

Abban a nemvárt esetben, ha az ismert permanganát-színeződés mégis kimaradna, lehűtjük a folyadékot és hígított ammóniát adunk hozzá, a nélkül azonban, hogy az oldat aciditását túlságosan letompítanók. Ezután ismét folytatjuk a melegítést és a folyadékot kereken tíz percig mérsékelt forrásban tartjuk. Ha ekkor sem jelennék meg a mangán-színeződés, úgy biztosak lehetünk, hogy a víz nem tartalmaz mérhető mennyiségű mangánt.

A folyadékot ezután legalább is három órán át pihentetjük, majd 1000 ccm-es lombikba öntjük, a jelig feltöltjük és ebből a mangán-oldatból egy-egy vizsgálatához 100 ccm-t veszünk.

A mérőoldatot célszerűen oly mangánoldatból állítjuk elő, mely ccm-ként 1 mg mangán-iont tartalmaz. Ennek az oldatnak 1 ccm-ét 500 ccm-es hengerpohárba pipettázzuk, vízzel kereken 100 ccm-re hígítjuk, 10 ccm tömény kénsavat, majd 0.1—0.3 g kálium-, ill. nátriumperjodátot adunk hozzá, 10 percig forrásig hevítjük és 3 órán át állni hagyjuk.

n/10 káliumpermanganát-oldatnak mérési célokra való felhasználása nem járt sikerrel: a mérőoldatot minden esetben a

meghatározandó folyadékkal teljesen azonos módon kell előkészíteni.

Kis *vastartalom* esetén a vas titrimetriás meghatározása ritkán ad kielégítő eredményt s ezért a meghatározásokat az alábbi kivitelben, kolorimetriás úton szoktam elvégezni:

Két Nessler-hengerüveget fehér papiroson egymás mellé állítok és az elsőbe 100 ccm vizsgálandó vizet, a másikba pedig 100 ccm lepárolt vizet öntök. Most mindkét hengerbe 20 csepp vasmentes, tömény sósavat és 10 ccm rodán-oldatot öntök és a lepárolt vizet tartalmazó hengerbe szűk bürettából addig csepegtetek ccm-ként 0.01 mg Fe-t tartalmazó vasoldatot, míg mindkét hengerben azonos színeződés áll be. A vasoldat adagolása közben a folyadékot hosszú, végén laposra nyomott üvegbottal keverem.

A vízben lévő réz mennyiségét rendkívül szabatosan és a mellett igen egyszerűen a harmadik osztály fémeknek (Fe, Al) leválasztása után kapott, ammóniás törzs-oldatból határozzuk meg. Ezt a törzsoldatot — a várható Ca és Mg jelentékeny mennyiségére való tekintettel — rendszerint csak részben szoktam Ca és Mg-ra feldolgozni. A fennmaradó részletet a szulfát-tartalom és réztartalom meghatározására szoktam felhasználni.

Réz meghatározása végett az ammóniás oldatot 80—90 ccm-re szűkítem be, majd Nessler-hengerbe öntöm és 100 ccm-re feltöltöm. Most egy másik Nessler-hengerbe 100 ccm lepárolt, rézmentes vizet öntök és mindkét hengert fehér papiroson egymás mellé állítom. Most mindkét hengerbe 10 csepp tömény ammóniát, majd 10 ccm tizedszázalékos nátrium-dietil-ditio-karbamát-oldatot adok és a lepárolt vizet tartalmazó hengerbe szűk bürettából addig csepegtetek ccm-ként 0.01 mg Cu-ot tartalmazó réz-oldatot, míg színegyenlőség áll be.

A többi alkotórész meghatározásánál — esetenként megválasztva — a szokásos vízvizsgálati módszereket használjuk.

A polarometriás eljárást egyelőre a stroncium, bárium és litium meghatározására terjesztettem ki. Eleinte a fémnyomok kimutatására is a polarometriás eljárást használtam, de a kísérletek azt mutatták, hogy ezekre a fémekre, különösen azonban a rézre, jelenleg már oly érzékeny kolorimetriás eljárásokkal rendelkezünk, melyek — a sok esetben még előkészítést igénylő — polarometriás mérést feleslegessé teszik.

A stroncium, bárium és litium meghatározásánál azonban a polarometriás eljárás nagyszerű szolgálatot tesz és ezeknek a fémeknek a meghatározását egyrészt annyira leegyszerűsíti, más-

részt annyira szabatosá teszi, hogy a gravimetriás eljárásokat ma már legfeljebb ellenőrzés céljából veszem igénybe.

A stronciumot és báriumot egymás mellett határozhatjuk meg a calcium eltávolítása után visszamaradó nitrátkeverékből. E célból a keveréket szirupsűrűségig bepároljuk, kevés vízzel 10 ccm-es mérőlombikba öblítjük, a jelig feltöltjük, azután a lombik egész tartalmát — tehát mind a 10 ccm-t — elektrolizáló-edénykébe hozzuk, 2 ccm $n/1$ tetrametilammóniumhidroxid-oldattal és 2 ccm $n/1$ tetrametilammóniumkloriddal keverjük. A vizsgálatokat $1/100$ galvanométer-érzékenység és 2.6 volt akkumulátorfeszültség mellett végezzük. A $n/1$ tetrametilammóniumhidroxid-oldatot a kereskedelemben kapható, 10%-os áruból hígítás útján, a tetrametilammóniumklorid-oldatot pedig ugyancsak a kereskedelmi áruból, hígítással és sósavas semlegesítéssel állítom elő.

A Szent István-forrás vizének bárium-stroncium-hullánképét a 7. ábra érzékíti. Az első, — a kisebbik — a bárium-, a második — a nagyobbik — a stroncium hulláma. A hullámok aránya azonnal elárulja, hogy a bárium a stronciumhoz képest csak nagyon kis mennyiségben van jelen. Míg a báriumhullámnak az üvegmérőlécen 1 mm-, addig a stronciumhullámnak 29.7 mm felelt meg.

A 8. ábra a nitrátkeverék polarogramját mutatja. Az első két felvétel az 500 ccm vízből nyert stronciumhullámot mutatja, míg a harmadik felvétel hulláma 400 ccm víznek felel meg. Az 500 ccm-es mintáknál a kalciumot a Rawson-féle eljárással, a harmadik mintánál pedig a Winkler—Szebellédv-féle eljárással távolítottam el. Az első Sr-hullám 30.9-, a második 31.1-, a harmadik pedig 31 mm nagy. Az eredmények tehát nagyszerűen egyeznek, ami világosan bizonyítja, hogy kis Sr-mennyiségek esetén mindkét eljárás egyformán megbízható adatokat szolgáltat. Tekintettel arra, hogy az első két mintánál a stronciumot és báriumot külön vízpróbából, a Groves-féle eljárással határoztam meg, ill. választottam le, míg a harmadik mintánál a leválasztás a Winkler-féle eljárással történt, a fentiekből az is kitűnik, hogy kisebb Sr-mennyiségek esetén az oxalátos leválasztás is kifogástalan értékszámokat szolgáltat.

A polarometriás eljárás nagy pontossága különösen a bárium esetében tűnik ki. Míg a polarogramon a bárium hullámát alig lehet felismerni és még kevésbé kiértékelni, addig a bárium hulláma a 7. ábrán tisztán, élesen és jól kiértékelhetően lép fel.

A Szent István-forrás vizével végzett párhuzamos polarometriás mérések eredményét az alábbiakban foglalhatom össze:

1. A bárium és stroncium polarometriás úton egy- és ugyanabban az oldatban, gyorsan és nagy pontossággal határozható meg.

2. A kalcium eltávolítására úgy a Rawson-, mint a Szebelédy-féle eljárás egyformán jól alkalmazható.

3. A kalciumot, stronciumot és báriumot — tekintettel az utóbbi két fém aránylag igen kis mennyiségére — ásványvizeknél célszerűen Winkler szerint választhatjuk le. Veszteség gyakorlatilag sem a stronciumnál, sem pedig a báriumnál nem mutatkozik.

4. Ha a bárium mennyisége nagyon kicsiny — általában kisebb, mint 0.1 mg/liter —, akkor az eddig használt makro- és mikrokémiai eljárások legfeljebb hozzávetőleges értékeket adhatnak. Ily esetekben egyedül a polarometriás mérés bizonyult megbízhatónak.

5. A kis stroncium- és báriumtartalomra való tekintettel célszerűen 500 ccm vízből indulunk ki és a kalcium leválasztása után visszamaradó nitrátkeveréket 10 ccm-re sűrítjük be.

6. Hogy az elektrolit alkalitását túlságosan ne növeljük és mégis megfelelő mennyiségű tetrametilammónium-ionnal rendelkezünk, a tetrametilammónium-ionok egyrészét — célszerűen a felét — tetrametilammóniumklorid alakjában visszük be az oldatba.

7. A stroncium és bárium polarometriás meghatározása nagy idő- és anyagmegtakarítást jelent. A meghatározás, mely az eddigi módszerekkel kereken 24 órát vett igénybe, néhány perc alatt végrehajtható és az elért pontosság 0.3% körül mozog.

A *litium polarometriás meghatározásánál* szerzett gyakorlati tapasztalatokat az alábbiakban foglalhatom össze:

Az összes litiumot tartalmazó, célszerűen Winkler szerint előállított, szulfátmentes sötömegeből a litiumot akár Winkler szerint, hidegen, akár pedig Groves szerint, meleg úton vonhatjuk ki. A butilalkoholos litium-oldatot vízfürdőn szárazra pároljuk, a száraz sötömeget 10—20 csepp vízzel megnedvesítjük és ismét szárazra pároljuk. A butilalkohol utolsó nyomainak eltávolítása végett a platinatégelyben lévő litiumsót néhány pillanatig csaknem vörösizzásig hevítjük. Most a söt kevés vízben oldjuk, 10 ccm-es mérőlombikba öblítjük és a jelig feltöltjük.

A litium polarometriás meghatározása céljából az 1 liter ásványvízből előállított, 10 ccm térfogatra beszűkített litium-oldatot 2 ccm 10%-os tetrametilammóniumhidroxid-oldattal keverjük és a hullámot 1/30 galvanométer-érzékenységre és 3 volt

akkumulátor-feszültség mellett a 13.00 és 17.40 menet között mérjük le.

A 10. ábra a K+Na-hullámot a Li-hullám mellett ábrázolja. Mindkét hullám rendkívül szabályos és nagyon jól kiértékelhető. A K+Na-hullámot 34.4 mm-, a Li-hullámot pedig 6.9 mm nagynak találtam. *A litiumot tehát kereken ötszörös mennyiségű K+Na jelenlétében is könnyen és nagy pontossággal meg tudtam határozni.*

A 11. ábra a kiértékeléshez felhasznált mérőoldat hullámait érzékíti. (5 ccm 0.001 g NaCl + 5 ccm 0.001 g LiCl + 2 ccm 10%-os tetrametilammóniumhidroxid.) A Na-hullám 47.8 mm-, a Li-hullám pedig 31.5 mm nagy. Ha a 10. ábra Li-hullámát a 11. ábra hulláma alapján kiértékeljük, úgy a Szent István forrás Li-tartalma 0.000036 g/l-re adódik.

Ha a 10. ábra nagy, szabályos alakú, jól kiértékelhető Li-hullámát a Szent István-forrás litiumtartalmának szinte mikroszkópikus számértékével összehasonlítjuk, szinte bámulatba ejt a polarográfus eljárás nagy pontossága és megbízhatósága. *Ily kis Li-mennyiség gravimetriás úton már meg sem határozható.* Hiszen már maga a Winkler-által kiszámított és javasolt javítási érték sokszorososan felülmúlja az összes-litiumtartalmat! Sajnos, az általam kidolgozott Li-meghatározási módszer egyelőre csak fokozott biztonságot és pontosságot nyújt: a munkamenetet magát eddig még nem sikerült lényegesen megrövidíteni.

Az ellenőrző-vizsgálatot Jaschik dr. székesfővárosi fővegyész végezte és spektrográffal literenként 0.00004 g Li-iont talált. A polarográfus és spektrográfus Li-értékszám tehát nagyon jól egyezik.

Beiträge zur alkoholischen Zerlegung von Erdölen und Erdölderivaten.

In meinen älteren Patentschriften (Ung. Pat. No. 93.941, 98.270 und 99.877, U. S. A. Pat. No. 1,934.861, Engl. Pat. No. 283.569 und 336.945, Französ. Pat. No. 643.765 und 691.360, Belg. Pat. No. 347.924 und 366.618, Ital. Pat. No. 271.735 und 287.822, Schweiz. Pat. No. 132.312, D. R. P. No. 564.406, Österr. Pat. No. 132.698, Span. Pat. No. 105.925 und 105.937, Czechoslov. Pat. No. 34.713, Rumän. Pat. No. 17.891, Jugoslav. Pat. No. 7677, Canad. Pat. No. 287.572, etc., etc.) wurde bereits darauf hingewiesen, daß Teere und Erdöle, bzw. deren Derivate durch Behandlung mit

geeigneten Lösungsmitteln auch ohne Destillation und chemische Behandlung in technisch wertvolle Fraktionen zerlegt werden können. Als Lösungsmittel wurde hauptsächlich wässriger Aethylalkohol verwendet und das Prinzip des Verfahrens konnte wesentlich darin erblickt werden, daß oberhalb von 80° C erhaltene, wässrig-alkoholische Materiallösung der stufenweisen Abkühlung unterworfen wurde.

Die Verfahren wurden zunächst fast ausschließlich auf Teere bzw. Teerderivate in Anwendung gebracht, wobei der Alkohol derart spezifische Lösungseigenschaften zu Tage legte, daß es angebracht erschien, auch Rohöle und Rohölderivate einer sachgemäßen Untersuchung zu unterziehen.

Zur allgemeinen Orientierung seien nachstehend die technischen Ergebnisse der bisherigen Versuche in kurzer Zusammenstellung angeführt:

A) *Arbeitsweise:*

Es wurde prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden gearbeitet:

1. Stufenweise Extraktion.
2. Stufenweise Abkühlung.

Bei der *stufenweisen Extraktion* wurde das Rohmaterial mehrere Male mit verhältnismäßig kleinen Mengen wässrigen Alkohols bei Temperaturen von 80—150° C behandelt, die vom ungelösten Teil abgesonderte alkoholische Lösung durch Abkühlung in vomöglich reines Lösungsmittel und Extrakt zerlegt und das Lösungsmittel ohne jede destillative Regenerierung von neuem in den Prozeß zurückgeführt.

Bei der *stufenweisen Abkühlung* wurde das Rohmaterial mit verhältnismäßig großen Mengen wässrigen Alkohols bei Temperaturen von 110—150° C behandelt, die vom ungelösten Teil abgesonderte Lösung fraktioniert gekühlt, die ausgefallten Materialfraktionen gesondert aufgefangen und das bis auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösungsmittel von neuem in den Prozeß zurückgeführt.

B) *Anwendungsgebiete:*

1. Die Stufenweise Extraktion fand zur Entsäuerung (Entphenolung, etc.) und Entschwefelung von verhältnismäßig schwerlöslichen Rohmaterialien, wie z. B. Braunkohlenteeren, Tieftemperaturteeren, Rohölen, usw., Verwendung. Sie versagte bei verhältnismäßig leichtlöslichen Rohmaterialien, wie z. B. Hochtemperaturteeren, aromatischen bzw. ungesättigten Erdölfraktionen, usw., da neben den sauren und schwefelhaltigen Verbindungen

dungen auch größere Mengen von neutralen Bestandteilen in Lösung gingen.

2. Die stufenweise Abkühlung konnte sowohl zur Entsäuerung, wie zur Entschwefelung sowohl der leicht-, wie der schwerlöslichen Rohmaterialien Verwendung finden und lieferte — besonders bei Rohmaterialien paraffinischen Charakters — stets sehr reine Produkte.

C) *Extraktionstemperatur:*

Die Extraktionstemperatur mußte stets dem jeweiligen chemisch-physikalischen Charakter des zu reinigenden Rohmaterials entsprechend gewählt werden. Bei der Entsäuerung der Teere und Erdöle wurde die Besttemperatur zu 120—135° C gefunden, während die Entschwefelung derselben Rohmaterialien etwa 130—155° C erforderte.

D) *Entschwefelung:*

Die Schwefelverbindungen erwiesen sich also durchwegs schwerlöslicher, als die saueren Bestandteile, doch es soll an dieser Stelle bemerkt werden, daß ein gewisser Teil der Schwefelverbindungen, u. zw. derjenige, welcher den bekannten, üblen Geruch der Teere verursacht, auffallend leicht entfernt werden kann. Es genügt bereits eine einmalige Behandlung mit 30—35 %-igem Alkohol bei 80—100° C, um sogar stark übelriechende Teere zu desodorieren. Hierbei scheint allerdings die erhöhte Temperatur, der mäßige Überdruck und vor allem die hydrolisierende Wirkung der heißen, wässrig-alkoholischen Flüssigkeit die Hauptrolle zu spielen, da bei diesem Prozeß die übelriechenden Bestandteile (Thioalkohole, Thioaether u. a. labile Schwefelverbindungen) weitgehend zerstört werden und nicht etwa in das Lösungsmittel übergehen. Die stabileren Schwefelverbindungen können natürlich auf eine so einfache Art nicht entfernt werden, doch es handelt sich in erster Linie um die Entfernung der aggressiven Bestandteile und es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bereits eine gelinde Druckwäsche mit stark verdünntem Alkohol, oder mit einer wässrigen, stark verdünnten Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — also auch ohne Alkohol — die Lebensdauer der Pipe-Lines bedeutend erhöhen dürfte:

E) *Konzentration:*

Die Konzentration des Lösungsmittels richtete sich in allen Fällen nach den Löslichkeitsverhältnissen des jeweiligen Rohmaterials. Zur Entsäuerung eignete sich bei den obigen Temperaturen ein 30—40%-iger Alkohol, während die Entschwefelung

im allgemeinen eine 50—55%-ige wässerig-alkoholische Lösung erforderte.

F) *Mengenverhältnisse:*

Die Mengenverhältnisse zwischen Rohmaterial und Lösungsmittel konnten bei Entsäuerungen etwa zu 1 : 10 (bei sehr leichtlöslichen Rohmaterialien) erwähnt werden, falls stufenweise Extraktion zur Anwendung gelangte. Bei Anwendung der fraktionierten Kühlung wurde in den meisten Fällen bereits ein 2—4-facher Lösungsmittelüberschuß als vollkommen genügend befunden.

G) *Durchführungsschwierigkeiten:*

Die größten Schwierigkeiten wurden bei der Reinigung von leichtlöslichen Rohmaterialien nichtparaffinischen Charakters (z. B. Braunkohlenteer-Krackbenzine, etc.) gefunden, da bei derartigen Materialien auch große Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen und ungesättigten Verbindungen in Lösung gingen und die Reinigungsverluste sogar 50% des Ausgangsmaterials überstiegen. Außerdem mußte man in derartigen Fällen auch mit erhöhtem Energieverbrauch Rechnung tragen, da man wegen der bedeutenden Löslichkeit des Rohmaterials nur stark verdünnte Lösungsmitteln verwenden konnte.

H) *Wirtschaftlichkeit:*

Langjährige Versuche zeigten, daß die Entsäuerung und Entschwefelung an Hand der neuen Verfahren in technischer Hinsicht in allen Fällen gelingt. Bei schwerlöslichen, paraffinischen Rohmaterialien ist auch der wirtschaftliche Wirkungsgrad ein hervorragender, da die Reinigung der Tieftemperaturteere und des weitaus größten Teils der Rohöle bereits mit einem Energieaufwand von bloß 6—800 Kalorien pro kg Rohmaterial durchgeführt werden kann, wobei der Alkoholverlust im Durchschnitt 0.1% pro kg Rohmaterial (also bloß 1 g Alkohol pro 1000 g Teer) ausmacht.

1) *Die alkoholische Behandlung der Rohöle bzw. Erdöl-derivate:*

Die bisherigen orientierenden Versuche bezweckten eine Zerlegung der Erdöl-Destillationsrückstände (Pakura, Weichpech, Blasenrückstand, etc.) sowohl nach chemischen Gruppen, wie nach den verschiedenen, die praktische Verwendung bedingenden physikalischen Eigenschaften.

Diese Zerlegung sollte auf Grund der bisherigen Erfahrungen durch fraktionierte Kühlung bewirkt werden, bei vollkom-

menem Ausschluß der bekannten chemischen und destillativen Prozesse.

Es kam vor allem an eine möglichst restlose Zerlegung der Destillationsrückstände einerseits in paraffinische, andererseits in nichtparaffinische Anteile an.

Eine weitere Aufgabe bildete die Abscheidung von Hartparaffin aus paraffinischen Ölen.

Des weiteren sollte auch diejenige Aufgabe endgültig gelöst werden, wie man aus Rohölrückständen ausgehend unmittelbar ohne jede Destillation zu technisch verwertbarem Asphalt gelangen kann.

Die wichtigste und interessanteste Frage war aber, ob man aus Destillationsrückständen auf rein alkoholischem Wege Schmieröle mit wertvollen, zwischen weiten Grenzen willkürlich abänderbaren Eigenschaften darstellen kann.

Die bisherigen Ergebnisse der alkoholischen Rohölbehandlung sollen nachstehend ebenfalls angeführt werden:

1. Bei Extraktionstemperaturen von 80 bis 150° C erwies sich die bisher verwendete Alkoholkonzentration von 30—55% als ungenügend. Sie wurde allmählich auf 95 bis 99.5% gesteigert und alle, nachstehend mitgeteilten Daten beziehen sich bereits auf diese erhöhte Alkoholkonzentration.

2. Die Verwendung von konzentriertem Alkohol ermöglicht die Verarbeitung von sogar der schwerlöslichsten Rohmaterialien und setzt die Menge des erforderlichen Lösungsmittels auf ein verhältnismäßig sehr kleines Maß herab. Die höher gewählte Konzentration übt sowohl auf die Extraktionstemperatur, wie überhaupt alle wirtschaftlichen Merkmale des neuen Verfahrens entschieden vorteilhafte Wirkung aus.

3. Der 95—99.5%-ige Alkohol übt bei entsprechend gewählten Lösungsmittel-Temperaturen und Mengenverhältnissen einen derart ausgesprochenen Lösungseffekt auf die saueren, aromatischen und ungesättigten Erdölbestandteile aus, daß bei der Abkühlung der alkoholischen Lösung praktisch reine Paraffinkohlenwasserstoffe ausgefällt werden und die gereinigte Ölfraktion nur kleine Mengen von Teersäuren und unerwünschten ungesättigten Verbindungen enthält, wobei auch der aromatische Gehalt auf einen kleinen Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Menge herabgesetzt wird.

4. Der hochprozentige Alkohol nimmt alle Harze in Lösung und die Prüfung der gereinigten Öle auf Harzgehalt — durch Behandlung mit 70%-igem Alkohol — ergibt stets negative Werte.

5. Es wurde vorteilhaft empfunden, daß die Asphaltbestandteile des Rohmaterials bei den bisher verwendeten Temperaturen auch durch hochprozentigem Alkohol nicht herausgelöst werden und das gereinigte Öl in Aether-Alkohol als vollkommen löslich erscheint.

6. Die Asphalt-Bildner können ebenfalls weitgehend von den rein paraffinischen Bestandteilen getrennt werden und die gereinigten Öle zeigen durchwegs sehr niedrige Teerzahl.

7. Der unlösliche, bzw. schwerlösliche Rückstand der alkoholischen Erdölverarbeitung ist bedeutend wertvoller, als die Destillationsrückstände der bekannten, destillativen Prozesse und kommen in ihren Eigenschaften den Naturasphalten nahe. Sie sind vollkommen neutral, gesättigt und widerstehen den atmosphärischen Einflüssen sicherlich bedeutend besser, als die durch Hitze weitgehend zerstörten Destillationsrückstände. Die Extraktionsrückstände erscheinen in den meisten Fällen auffallend dünnflüssig und sind demgemäß in der Asphaltindustrie wirtschaftlicher verwertbar. Infolge der schonenden Arbeitsweise der alkoholischen Extraktion fehlen die hochmolekularen Kondensations bzw. Polymerisationsprodukte, welche die Verdickung der Destillationsrückstände verursachen und die Widerstandsfähigkeit der aus ihnen erzeugten Asphalte nachteilig beeinträchtigen.

8. Der alkoholische Prozeß arbeitet hygienisch und rein: es entstehen überhaupt keine übelriechenden, ätzenden oder in irgend einer Richtung gesundheitsschädlichen Abfälle bzw. Abwässer.

9. Der Prozeß arbeitet auch quantitativ. Alle Fraktionen können einer wirtschaftlichen Verwertung entgegengeführt werden. Die bisher teilweise zerstörten, teilweise in unbrauchbarer Form erhaltenen nichtparaffinischen Verbindungen stellen wertvolle Ausgangsmaterialien der organisch-chemischen Großindustrie dar. Sie können auf Antiknockmittel, Denaturierungsmittel, Desinfektionsmittel und Pflanzenschutzmittel verarbeitet werden. Wäre unter Umständen eine restlose chemische Verwertung nicht möglich, so ist noch immer die Möglichkeit der Verwendung als Motorenbetriebsstoff vorhanden, da ja die korrosionsverursachenden, nichtparaffinischen Ölbestandteile in Alkohol durchwegs leichtlöslich sind und von den neutralen Bestandteilen leicht getrennt werden können.

10. Da durch die alkoholische Behandlung der verschiedenen Rohöle nicht nur im chemischen Sinne verschiedene Fraktionen erhalten werden können, sondern auch eine Trennung nach ver-

schiedenen physikalischen Eigenschaften, wie spez. Gew., Viskosität, Flammpunkt, Erstarrungspunkt, etc., etc., eintritt, kann mit vollem Rechte behauptet werden, daß *die alkoholische Behandlung alle Effekte der zur Zeit verfolgten chemisch-destillativen Arbeitsweise in sich vereint und die technische Brauchbarkeit bzw. Wirtschaftlichkeit des Prozesses nur von der Ausführung der alkoholischen Extraktion abhängt.*

Die obigen Resultate der Orientierungsversuche rechtfertigen jedenfalls eine eingehendere, sachgemäße Untersuchung der verschiedenen Arbeitsweisen, physikalischen und chemischen Faktoren, sowie der jeweiligen Gestaltung der Löslichkeitsverhältnisse.

Die praktische Durchführung der Versuche wurde — zur Erzielung eindeutiger Resultate — möglichst einfach und übersichtlich gestaltet, die einzelnen Fraktionen mit peinlichster Sauberkeit aufgefangen, der mitgelöste Alkohol gründlich entfernt, die Fraktionen sofort mit Nummer und Datum versehen und gut geschlossen aufbewahrt. Die Analysen wurden erst nach Beendigung der betreffenden Versuchsreihe durchgeführt, da die Gleichmäßigkeit der Analysen und die objektive Vergleichbarkeit der Proben auf diese Weise am besten gesichert erschien.

K) *Praktische Versuche:*

Um das Wesen des neuen Verfahrens zu veranschaulichen, will ich nachstehend die Resultate einer Versuchsreihe anführen, welche an Hand einer einfachen Laboratoriumsvorrichtung, ohne fraktionierte Kühlung, fraktionierte Destillation, oder fraktionierte Verdünnung erreicht wurde.

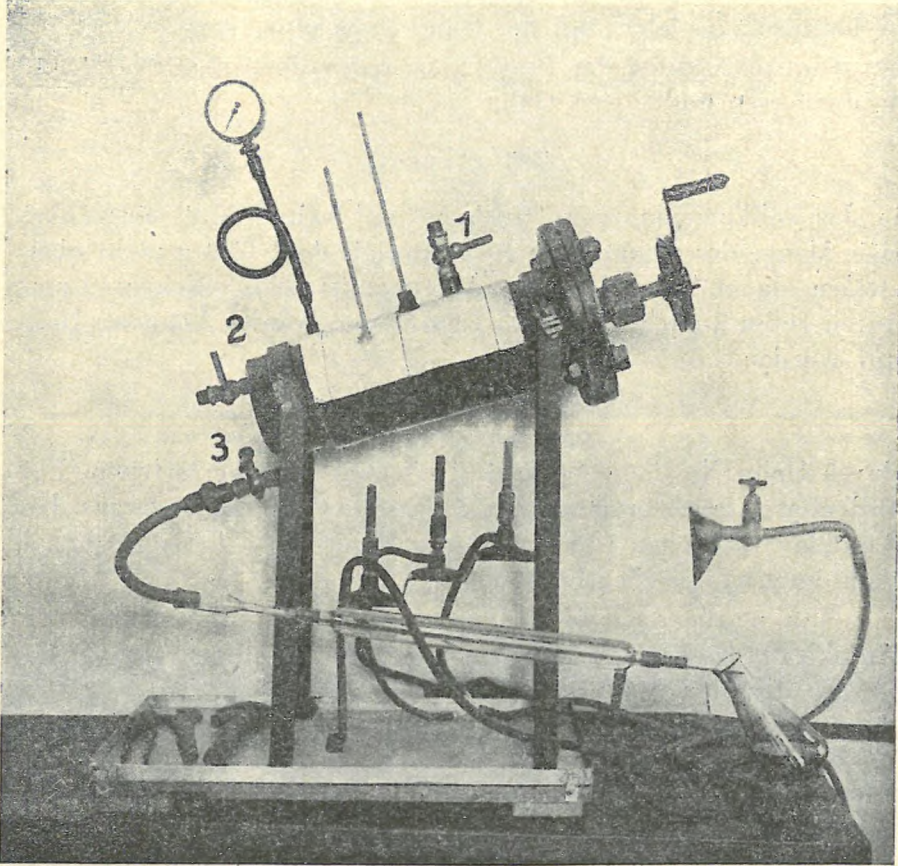
Als Ausgangsmaterial diente eine paraffinarme Pacura rumänischer Provenienz und nachstehenden Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht bei 20° C	0.9456
Viscosität bei 20° C	152
Viscosität bei 50° C	7.51
Viscosität bei 80° C	3.36
Erstarrungspunkt	—4.4° C
Weichasphalt-Gehalt	3.77%

Der Arbeitsgang war kurz folgender:

Das Rohmaterial wurde mit etwa derselben Lösungsmittelmenge im Rührautoklaven heiß vermischt, die alkoholische Lösung nach kurzem Absitzenlassen vom ungelöst gebliebenen Teil getrennt, (Emulsionsbildung konnte in keinem Falle beobachtet werden!) abgeleitet (die alkoholische Lösung besitzt ein bedeutend kleineres spezifisches Gewicht, als das ungelöst zurück-

gebliebene Rohmaterial!) und bis auf etwa Zimmertemperatur abgekühlt, wobei das gelöste Öl größtenteils ausfiel und sich allmählich am Boden des Auffanggefäßes ansammelte. Die darüberstehende, klare Lösungsmittelschicht konnte restlos abgegossen werden und wurde am Wasserbad der Destillation unterworfen, das regenerierte Lösungsmittel aber von neuem in den Autoklaven zurückgeführt. Dieser Prozeß wurde so lange wiederholt, bis nennenswerte Mengen von extrahiertem Öl erhalten wurden.



Vorstehende Abbildung stellt die zu den Versuchen verwendete Apparatur dar. Der 4,5 Liter fassende Rührautoklav ist mit einem Ölbad versehen und kann bis auf etwa 170°C erhitzt werden, wobei die Temperaturschwankungen bloß $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ausmachen.

Hahn No. 1 dient zur Einfüllung des Rohmaterials und des

Lösungsmittels, während durch Hahn No. 2 die obere-, durch Hahn No. 3 die untere Flüssigkeitsschicht abgeleitet werden kann.

Der Liebig'sche Kühler ist leicht abmontierbar und kann sowohl bei Hahn No. 2-, wie bei Hahn No. 3 angeschraubt werden.

Der Autoklav wurde auf 40 Atm. Betriebsdruck ausprobiert und ist zwecks Ableseung des im Inneren herrschenden Überdruckes mit einem Manometer, das Ölbad aber mit einem Übersteigrohr und einem Thermometer versehen.

Das Rührwerk ist als Schaufelrührwerk ausgebildet und kann verhältnismäßig leicht mit der Hand gedreht werden.

Zur Ausführung der Versuche wurden die Hähne No. 2 und 3 geschlossen und durch Hahn No. 1

1000 g Pacura

in das vollkommen reine, trockene und kalte Gefäß eingeführt. (Die Menge des eingefüllten Rohmaterials darf 1200 g nicht übersteigen, da anderenfalls beim Ableiten der alkoholischen Lösung durch Hahn 2 auch ölige Teile mitgerissen werden können.) Hierauf wurden

1000 g 95%-igen Alkohols

durch Hahn No. 1, in das Gefäß gebracht und bei offenem Einfüllhahn so lange erwärmt, bis der größte Teil der Luft aus dem Autoklav vertrieben war und durch Hahn No. 1. bereits Alkoholdämpfe zu entweichen begannen.

Nun wurde auch Hahn No. 1 geschlossen, der Inhalt des Autoklaven auf genau 80° erwärmt und bei dieser Temperatur etwa 3 Minuten hindurch mit der Hand gerührt. (Etwa 60 Umdrehungen pro Minute!) Dann wurde der Autoklav 10 Minuten hindurch ruhig stehen gelassen und nach dieser Zeit die obere, alkoholische Schicht — bei Aufrechterhaltung der Temperatur von 80° C — durch den Kühler in die Vorlage abgeleitet. Es wurde ein rotbraunes, in dünner Schicht vollkommen durchsichtiges, dickes Öl erhalten, welches sich am Boden des Gefäßes ansammelte. Der darüberstehende Alkohol hatte eine hellrote Farbe und hinterließ beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein hellrotes, durchsichtiges Öl. Beide Ölproben wurden am Wasserbade vollkommen entgeistet, genau gewogen und untersucht. Das Resultat der chemisch-physikalischen Untersuchung ist in der nachstehenden Zusammenstellung wiedergegeben:

	Durch Abkühlung abgeschiedenes Öl	Durch Destillation abgeschiedenes Öl
Menge des Öles in g	52.5	85.2
Spez. Gew. bei 20° C	0.9388	0.9717
Viscosität bei 20° C	30.28	26.53
Viscosität bei 50° C	4.69	3.19
Flammpunkt	168° C	97° C
Stockpunkt	-14° C	-18° C
Weichasphalt	—	—
In 70%-igem Alkohol lösliche Harze	—	—
Teerzahl	0.68	12.6
Aromatische Bestandteile	7.6%	57.7%
SO ₃ mg in 100 g Öl	53.4	970

Das durch Abkühlung abgeschiedene Öl ist also vollkommen harz- und asphaltfrei, weist eine niedrige Teerzahl auf und enthält nur wenig SO₃, wogegenüber das durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnene Öl hohe Teerzahl, ferner bedeutende Mengen von Naphtensäuren aufweist und größtenteils aus aromatischen Substanzen besteht.

Der abdestillierte Alkohol wurde von neuem in den — vorher abgekühlten Autoklav — zurückgegeben und die Extraktion wie oben — diesmal jedoch bei 100° C — wiederholt.

Die gewonnenen, vollkommen entgeisteten Ölproben lieferten nachstehende Kennzahlen:

	Durch Kühlung abgeschiedenes Öl	Durch Destillation abgeschiedenes Öl
Menge des Öles in g	81.8	77.6
Spez. Gew. bei 20° C	0.9310	0.9679
Viscosität bei 20° C	42.27	20.98
Viscosität bei 50° C	5.68	3.17
Flammpunkt	230° C	172° C
Stockpunkt	-15° C	-14° C
In 70%-igem Alkohol lösliche Harze	—	—
Weichasphalt	—	—
Teerzahl	0.41	10.62
Aromatische Substanzen	5.21%	52.6%
SO ₃ mg in 100 g Öl	18	741

Wie man sieht, treten die paraffinischen Eigenschaften des durch Abkühlung gewonnenen Öles noch deutlicher hervor, als bei

der ersten, bei 80° C ausgeführten Extraktion, wogegen die Eigenschaften des, durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnenen Öles nur kleinere Abweichungen der ersten Ölprobe gegenüber aufweisen. Im allgemeinen sind bei der ersten Ölprobe die physikalischen, bei der zweiten, durch Destillation gewonnenen aber die chemischen Kennzahlen größer.

Der durch Destillation regenerierte Alkohol wurde wieder in den vorher abgekühlten Autoklav zurückgeführt und die Extraktion wie oben, jedoch diesmal bei 117° C, wiederholt.

Die chemisch-physikalische Untersuchung lieferte nachstehende Zahlen:

	Durch Kühlung abgeschiedenes Öl	Durch Destillation abgeschiedenes Öl
Menge des Öles in g	67.7	51.6
Spez. Gew. bei 20° C	0.9281	0.9372
Viscosität bei 20° C	85.18	23.14
Viscosität bei 50° C	10.04	4.02
Flammpunkt	271° C	211° C
Stockpunkt	-5° C	-10° C
In 70%-igem Alkohol lösliche Harze	—	—
Weichaspalt	—	—
Teerzahl	0.28	2.01
Aromatische Substanzen	3.21 %	29.04 %
Säuregehalt in SO ₃ mg pro 100 g Öl ausgedr.	9	101

Das durch Destillation gewonnene Öl zeigt — mit den vorhergehenden Proben verglichen — wesentliche Erniedrigung der aromatischen Substanzen, bedeutend kleineren Säuregehalt und überhaupt: einen weniger ausgeprägten aromatischen Charakter. Auch die spezifischen Gewichte der beiden Ölproben nähern sich auffallend, welcher letzterer Umstand eindeutig darauf hinweist, daß die Menge der spezifisch schwereren saueren, aromatischen und ungesättigten Verbindungen im extrahierten Rohmaterial stark abgenommen hat.

Die folgende Extraktion wurde bei 110° C, mit 99.5%-igem Alkohol vorgenommen und die gewonnenen Ölproben zeigten nachstehende Eigenschaften:

	Durch Kühlung abgeschiedenes Öl	Durch Destillation abgeschiedenes Öl
Menge des Öles in g	77.5	51.7
Viscosität bei 20° C	94.1	77.9
Spez. Gew. bei 20° C	0.928	0.924
Viscosität bei 50° C	16.8	4.50
Stockpunkt	-1° C	-7° C
Flammpunkt	290° C	250° C
In 70%-igem Alkohol lösliche Harze	—	—
Weichasphalt	—	—
Teerzahl	0.17	0.88
Aromatische Substanzen	1.4%	17.1%
Säuregeh. in SO ₂ /mg pro 100 g Öl ausgedr.	—	—

Die Eigenschaften der beiden Öle nähern sich bereits in so hohem Maße, daß eine weitere alkoholische Behandlung als unnötig betrachtet wurde.

Im Großbetrieb müßte man selbstverständlich viel weiter gehen, da

1. das Rohmaterial noch große Mengen von extrahierbaren Ölen enthält.

2. Die Öle bereits sehr rein sind und bei der Abkühlung der alkoholischen Lösung praktisch restlos ausfallen, infolge dessen *das Lösungsmittel nicht mehr durch Destillation regeneriert werden muß, sondern unmittelbar in den Prozeß zurückgeführt werden kann, wodurch die Basis zu einem idealen Kreisprozeß gegeben ist.*

3. Die hochviscosen Öle erst zu Ende des Extraktionsprozesses gewonnen werden.

4. Das extrahierte Rohmaterial nur nach ziemlich weitgehender Extraktion genügend hohe Duktilität aufweist.

Das obige praktische Beispiel zeigt ganz deutlich, daß man an Hand des beschriebenen Verfahrens — durch entsprechende Wahl des Lösungsmittels und der Extraktionstemperatur — bereits mit sehr einfachen Einrichtungen Öle aus Destillationsrückständen erhalten kann, deren physikalisch-chemische Eigenschaften zwischen sehr weiten Grenzen nach Belieben variiert werden können.

Zur richtigen Bewertung der Analysen muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Proben *ohne jede Fraktionierung* dargestellt wurden. Mit Hilfe von mehreren, hintereinander ge-

schalteten, mit automatischer Temperatur-Regelung versehenen Kolonnen könnte man die Schärfe der Fraktionierung in hohem Maße vergrößern. Die in den, durch Abkühlung gewonnenen Ölproben zurückbleibenden Verunreinigungen sind zum Teil auch darauf zurückzuführen, daß die Proben einen gewissen Teil des Alkohols in gelöstem Zustande zurückbehalten und dieser gelöste Alkohol auch leichtlösliche Verunreinigungen mitführt.

Man darf auch nicht vergessen, daß die einzelnen Extraktionsprozesse *räumlich nicht vollkommen getrennt werden konnten*. Die obere, alkoholische Schicht konnte in keinem Falle ganz abgeleitet werden, da man immer befürchten mußte, daß auch Teile des ungelösten Rohmaterials mitgerissen werden und die Ergebnisse der Untersuchung mehr oder weniger illusorisch gestalten. Die Menge der abgeleiteten alkoholischen Lösung mußte stets gemessen werden, um genau zu wissen, wann der Ableitungshahn geschlossen werden soll. Um vollkommen sicher zu sein, daß kein ungelöstes Rohmaterial mitgeführt wird, wurde höchstens der Dreiviertelteil der alkoholischen Schicht abgeleitet und es ist klar, daß der zurückbleibende Teil der ersten Lösung die zweite Ölfraction ganz wesentlich verunreinigte. Nur so ist es zu verstehen, daß Ölbestandteile, welche infolge ihrer bekannten Leichtlöslichkeit bereits bei der ersten Extraktion in Lösung gingen, in der zweiten- und sogar in der dritten Fraction aufgefunden wurden.

Auch *die physikalischen Verhältnisse des Lösungsvorganges ändern sich* im Laufe der Ableitung der alkoholischen Schicht, da infolge der Entnahme der Flüssigkeit im gewissen Maße im Autoklav ein Vakuum erzeugt wird, welches wieder die Verdampfung des zurückgebliebenen Alkohols beschleunigt und die Ausfällung von bereits in Lösung gegangenen Rohmaterials zur Folge hat.

All diesen Nachteilen kann man nur dadurch begegnen, daß man den Extraktionsprozeß kontinuierlich gestaltet, die Druckwäsche in Waschkolonnen vornimmt und in ganz bestimmten, von den gegenseitigen Mengenverhältnissen, etc. abhängenden Zeitabschnitten die Vorlagen wechselt.

L) *Technische Betrachtungen:*

Die alkoholische Zerlegung der Braunkohlen-Teeröle hat bereits seit Jahrzehnten Eingang in die Technik gefunden und sich sowohl in technischer, wie in wirtschaftlicher Hinsicht sehr gut bewährt. Da der Alkohol den Braunkohlenteer-Phenolen gegenüber ein ausgeprägtes Lösungsvermögen zu Tage legt, während die nichtphenolischen Teerbestandteile nur in kleinem Maße angegriffen werden, gelang es den Riebeck'schen Montanwerken, mit

Hilfe von ständig verbesserten Waschkolonnen, die saueren Teerbestandteile den Braunkohlen-Teerölen praktisch vollkommen zu entziehen.

Es fehlte auch nicht an Vorschlägen, die Alkoholwäsche auf Rohöle bzw. Rohölderivate anzuwenden. Besonders die Entfernung der in Alkohol verhältnismäßig sehr leichtlöslichen Naphtensäuren und der verschiedenen Schwefelverbindungen schien, vom allgemeinen chemischen Standpunkte aus betrachtet, aussichtsreich. Beide chemische Verbindungsgruppen sind bekanntlich sehr lästig, da sowohl die Naphtensäuren, wie die verschiedenen Schwefelverbindungen, die Metalle stark angreifen und sowohl in den pipe lines, wie in den Motoren, etc., beträchtliche Schäden anrichten. Seitdem es sich herausgestellt hat, daß viele neuere Rohölquellen äußerst schwefelreich sind und Schwefelverbindungen bis zu mehreren Prozenten enthalten, sind zahlreiche Versuche zur Feststellung der entsprechendsten Extraktionsbedingungen durchgeführt worden. Ich will nur auf die bekannten Frash-schen Versuche hinweisen.

Leider ist es bisher noch nicht gelungen, die Rohöle selbst auf alkoholischem Wege wirtschaftlich zu reinigen und die Anhänger der physikalischen Reinigungsmethoden haben sich immer mehr und mehr anderen Lösungsmitteln und anderen Reinigungsgebieten zugewendet. Statt dem Alkohol kommen neuerdings in erster Linie leichte Kohlenwasserstoffe und Phenole in Anwendung und an Stelle der Rohölentsäuerung- und Entschwefelung ist die Frage der physikalischen Reinigung der Treiböle, Motoren-betriebstoffe, etc., in den Vordergrund der Interesse gerückt.

Die Ursache dieser Mißerfolge sind meiner Meinung nach auf nachstehende Umstände zurückzuführen.

1. Der für Reinigungszwecke verwendbare Alkohol steht dem Rohöle gegenüber verhältnismäßig sehr hoch im Preise.

2. Die Extraktionsversuche wurden mit verhältnismäßig großen Mengen konzentrierten Alkohols durchgeführt und die natürliche Folge hiervon war, daß man bedeutende Verluste an Alkohol zu verzeichnen hatte. Selbstverständlich war auch der Verlust an Rohmaterial sehr groß, da der konzentrierte Alkohol neben den Schwefelverbindungen auch beträchtliche Mengen von wertvollen, gesättigten Kohlenwasserstoffen herauslöst.

Meine neueren Versuche haben nun gezeigt, daß eben diejenigen Schwefelverbindungen, welche die Korrosion der pipe lines verursachen, *sehr leicht durch stark verdünnte, wässerig-*

alkoholische Lösungen bei mäßiger Erwärmung verseift bzw. extrahiert werden können.

Das neue Verfahren erfordert verhältnismäßig sehr kleine Lösungsmittelmengen und auch die Materialverluste sind sehr klein, da der stark verdünnte Alkohol die wertvollen Verbindungen der Rohöle nur in äußerst geringer Menge herauslöst. Allerdings erfordert die Reinigung der Rohöle nach dem neuen Verfahren etwa 3—400 Kalorien pro kg Rohöl, doch würde sich die Reinigung meiner Meinung nach reichlich lohnen, da hierdurch die Lebensdauer der pipe lines auf das Vielfache des bisherigen gesteigert werden könnte.

Eine vollkommene Zerlegung der Rohöle in die technisch üblichen Fraktionen, wie Benzin, Petroleum, Gasöl, Paraffinöl, Schmieröle, etc., etc., würde sich natürlich auf alkoholischem Wege heutzutage nicht mehr lohnen, da eine derartige Zerlegung viel einfacher und bequemer durch die bekannten destillativen Methoden erfolgen kann. Auch wäre es schwer, eine alkoholische Fraktionierung nach Siedepunkten zu erzielen, da ja der Alkohol in erster Linie nach chemischen Gruppen trennt. Doch haben meine neueren Versuche der alkoholischen Reinigung zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten erschlossen, an welche bisher garnicht gedacht wurde.

Ich will hier in erster Linie die *Aufarbeitung der Destillationsrückstände der Rohölindustrie* erwähnen. Bekanntlich werden diese Rückstände auf Paraffinöle und Schmieröle verarbeitet, doch erfordert die Gewinnung dieser Öle sehr große Energiemengen, da das Material hoch erhitzt und mit stark überhitztem Wasserdampf behandelt werden muß, wobei sich das Verhältnis des teureren, hoch überhitzten Dampfes zu der abgeblasenen Ölmenge — infolge des niedrigen Dampfdruckes dieser hochviscosen Ölsorten — sehr ungünstig gestaltet. Auch der Extraktion dieser Rückstände mit Hilfe von leichtflüchtigen bzw. phenolischen Lösungsmitteln stehen viele Hindernisse in Wege, da die schwerflüssigen, ja festen Rückstände mit den leichtflüchtigen Extraktionsmitteln nicht recht vermischt werden können und auch die Löslichkeit der hochviscosen Öle sehr bedeutend in diesen modernen Extraktionsmitteln abnimmt. Demgegenüber kommen alle Vorteile der alkoholischen Extraktion zur vollen Entfaltung.

1. Einerseits sind die Schmieröle — in ihrer Hauptmenge naphthenische Benzolabkömmlinge — verhältnismäßig leicht in

heißem, konzentriertem Alkohol löslich, wogegen die Asphaltstoffe auch durch absoluten Alkohol nicht angegriffen werden.

2. Andererseits kann die alkoholische Extraktion — eben infolge der absoluten Unlöslichkeit der Asphaltbestandteile in Alkohol — sehr energisch gestaltet werden und es können verhältnismäßig große Mengen wertvollen Öles in Lösung gelangen.

3. Der hochviscose bzw. feste Charakter der Destillationsrückstände bedeutet keinen Nachteil, da die alkoholische Extraktion bei Temperaturen von etwa 80—150° C zur Ausführung gelangt.

4. Die extraktive Gewinnungsweise ist eine äußerst schonende. Es tritt keine unerwünschte, überflüssige Zersetzung eben der wertvollsten, weil schwerflüchtigsten und größten Schmierölmoleküle ein und auch die nichtextrahierten, unlöslichen Asphaltverbindungen bewahren ihren Naturasphalt-Charakter.

5. Die technische Ausführung der Extraktion wird dadurch erleichtert, daß man keine Rücksicht auf die qualitativen Verhältnisse zu nehmen braucht. D. h.

a) Die lästige, fortwährende Kontrolle der Alkoholkonzentration fällt gänzlich fort, da nur die höchsten Alkoholkonzentrationen in Frage kommen. Es wird nur mit solchen Alkoholkonzentrationen gearbeitet, wie sie sich bei der fabrikmäßigen Darstellung des Alkohols ergeben.

b) Man braucht sich nicht fortwährend um Materialverluste zu kümmern, da ja der Alkohol nur die gewünschten Ölbestandteile in Lösung bringen kann und alles unerwünschte selbsttätig zurückgelassen wird.

c) Die Regenerierung des in den Extraktionsrückständen gelöst zurückgebliebenen Alkohols **gelingt** sehr leicht, da beim Ableiten des Rückstandes der Alkohol **augenblicklich** entweicht und man höchstens ganz kleine Mengen überhitzten Dampfes einzublasen hat. Der Alkohol ist nämlich in diesen unlöslichen, auf 130—140° C erwärmten Extraktionsrückständen in überhitzter Form gelöst enthalten. Sobald die warme, extrahierte Maße „entspannt“ wird, verdampft der Alkohol fast **augenblicklich**. Die Maße „schäumt auf“, weshalb diese „Entgeistung“ in entsprechend räumlichen Gefäßen vorgenommen werden soll. Man wird die extrahierte Maße zweckmäßig in den unteren; entsprechend erweitert ausgebildeten Teil einer Kolonne einleiten, woselbst nicht nur die Entgeistung selbst, sondern gleichzeitig die Rektifizierung des Alkohols vorgenommen werden kann. Die Verluste an Alkohol betragen bei derartigen Extraktionsprozessen nach den

Erfahrungen der Riebeck'schen Montanwerke etwa 0.1%, auf die Menge des in Arbeit genommenen Rohmaterials bezogen.

d) Der Umstand, daß das Lösungsmittel neben fast wertlosen, saueren und harzartigen Ölbestandteilen auch Olefine in Lösung bringt und daß diese olefinischen Verbindungen unter Umständen durch fraktionierte Kühlung nur schwer von den übrigen Bestandteilen getrennt werden können, hat für die Gewinnung der Schmieröle keine Bedeutung, da die Eigenschaften der Schmieröle durch diese Olefine keinesfalls verbessert werden. Im Gegenteil: die verhältnismäßig leichte Verharzbarkeit dieser ungesättigten Verbindungen beeinträchtigt die Haltarbeit der Schmieröle in nicht geringem Maße, weshalb sie ohnedies entfernt werden sollten. Man soll auch bedenken, daß die hochmolekularen Olefine eigentlich keinen technischen Wert besitzen, denn nur die niedrigsiedenden sind als „Antiknockmittel“ in den Motorenbetriebsölen geschätzt.

6. Die Wirtschaftlichkeit der Extraktion wird in wesentlichem Maße dadurch erhöht, daß alle im Prozeß teilnehmenden Produkte, also sowohl der alkoholische Extrakt selbst, wie der unlösliche Rückstand, technisch verwertbar sind. Und was sehr hoch eingeschätzt werden muß: die aus der alkoholischen Lösung durch Abkühlung abgeschiedenen Produkte, die Naphtensäuren, die verschiedenen Schwefelverbindungen, die ungesättigten Öle, etc., sind nach ihrer Entgeistung sofort marktfähig und brauchen nicht erst durch chemisch-physikalische Maßnahmen zubereitet werden, wie die Abfälle der bekannten, chemisch-destillativen Prozesse, bei welchen man oft auf jede Verwertung verzichten muß. Erstens, weil diese Substanzen infolge der chemischen Eingriffe praktisch wertlos geworden sind, wie z. B. die durch Schwefelsäure extrahierten ungesättigten Verbindungen, zweitens, weil die Freisetzung der in Salzform extrahierten Produkte (Naphtensäuren) mit mehreren Manipulationen verbunden ist und die Herstellungskosten kaum durch den Erlös gedeckt werden können. Der alkoholische Waschprozeß holt diese Substanzen vollkommen unversehrt, in ihrer ursprünglichen Qualität aus den Destillationsrückständen heraus. *Er erzeugt wertvolle Öle aus fast wertlosem Rohmaterial* und ist vorzüglich geeignet, um auch volkswirtschaftlich hervorragende Dienste zu leisten. Besonders in Ländern mit hochentwickelter Spiritusindustrie sollte eine derartige Lösung der Darstellung von hochwertigen Schmierölen mit Freuden begrüßt werden, aber auch in allen anderen Ländern wäre der Prozeß leicht durchzuführen, weil die Alkoholverluste —

wie wir bereits gesehen haben — eigentlich sehr geringe sind. Auch kann man statt dem Aethylalkohol ebenso vorteilhaft den Methyalkohol verwenden, mit dem einzigen Unterschied, daß die Waschkolonen und ein Teil der Kühlgefäße für höheren Betriebsdruck gebaut werden müssen.

M) *Bemerkungen zur praktischen Ausführung des Waschprozesses:*

Aus den mitgeteilten Extraktionsbeispielen geht eindeutig hervor, daß der hochprozentige Alkohol in erster Linie die saueren-, harzartigen und ungesättigten Verbindungen in Lösung bringt und daß die hochmolekularen, paraffinischen Kohlenwasserstoffe erst in der weiteren Folge des Extraktionsprozesses herausgelöst werden. Dieses Verhalten der einzelnen chemischen Gruppen entspricht vollkommen unseren, auf Grund der bisherigen praktischen Erfahrungen gebildeten Anschauungen und Erwartungen.

Die Mengenverhältnisse zwischen saueren-, schwefelhaltigen- und ungesättigten Verbindungen einerseits und neutralen Paraffinkohlenwasserstoffen andererseits im alkoholischen Extrakt, hängen in hohem Maße von der jeweiligen Konzentration des Lösungsmittels ab. Je kleiner die Alkoholkonzentration, desto ausgeprägter das spezifische Lösungsvermögen den saueren-, schwefelhaltigen- und ungesättigten Verbindungsgruppen gegenüber. Erhöht man die Alkoholkonzentration, so wächst die Menge der neutralen, paraffinischen Kohlenwasserstoffe im Extrakt und behandelt man das Rohmaterial sofort mit absolutem Alkohol bei höheren Temperaturgraden, so überwiegt im alkoholischen Extrakt die Menge der gesättigten, paraffinischen Kohlenwasserstoffe.

Auf Grund der geschilderten Verhältnisse kann der Waschprozeß verschiedenartig geführt werden.

1. Will man mit möglichst kleinen Alkoholmengen auskommen und legt man kein besonderes Gewicht auf eine möglichst weitgehende Fraktionierung, so kann man das Rohmaterial sofort der energischen Extraktion unterwerfen. Man wird zweckmäßig mit 99—99,5%-igem Alkohol bei etwa 140—145° C arbeiten, die extrahierten Öle roh in die nichtparaffinischen und paraffinischen Anteile zerlegen und die zuerst ausgeschiedenen, wertvollen Schmierölfraktionen je nach Bedarf den bekannten Reinigungsverfahren unterwerfen. Die aus der alkoholischen Lösung zuerst ausfallenden Ölfraktionen werden auch bei diesem Verfahren einen ziemlich hohen Reinheitsgrad besitzen, doch muß man damit rechnen, daß beträchtliche Mengen von paraffinischen

Rohölbestandteilen in die nichtparaffinische Fraktion gelangen werden. Bei der geschilderten Art der Zerlegung wird man bereits mit zweifacher Alkoholmenge — auf das in Arbeit genommene Öl bezogen — auskommen und die Kosten der Zerlegung werden pro kg Rohmaterial etwa 1 ung. Heller betragen.

2. Will man eine möglichst weitgehende Fraktionierwirkung erreichen, so zerlegt man den Prozeß zweckmäßig in zwei Phasen und behandelt das Rohmaterial zuerst mit 95—96%-igem und darauffolgend mit 99—99.5%-igem Alkohol.

Die Vorbehandlung mit 95—96%-igem Alkohol bezweckt die restlose Entfernung und möglichst weitgehende Zerlegung der nichtparaffinischen Bestandteile, während die darauffolgende Behandlung mit hochkonzentriertem, 99—99.5%-igem Alkohol eine praktisch restlose Extraktion der paraffinischen Öle erreichen soll.

Alle lösungstechnischen Betrachtungen führen dahin, daß man die leichtlöslichen, nichtparaffinischen Verbindungen unbedingt *vor* der eigentlichen Extraktion entfernen muß, da die verhältnismäßig große Löslichkeit dieser Substanzen in Alkohol katalitische Löslichkeits-Erscheinungen zeitigt. *Die nichtparaffinischen Bestandteile wirken lösungsübertragend auf die paraffinischen ein* und diese Wirkung äußert sich in einer sehr bedeutenden Löslichkeit der sonst sehr schwerlöslichen bzw. praktisch unlöslichen paraffinischen Substanzen sogar in 95—96%-igem Alkohol.

Behandelt man das Rohmaterial zuerst mit verdünnterem Alkohol, so gehen in erster Linie die nichtparaffinischen Anteile in Lösung und sobald diese praktisch entfernt sind, hört auch die lösungsübertragende Wirkung auf und man kann ungehindert eine energische Extraktion beginnen.

Beide Prozesse bilden für sich geschlossene Systeme. Der „nichtparaffinische Prozeß“ bedingt die destillative Regenerierung des Lösungsmittels, während der „paraffinische Prozeß“ zu einem idealen Kreisprozeß ausgebildet werden kann, indem das Lösungsmittel nach einfacher Abkühlung, ohne irgendwelche weitere Maßnahmen, in den Lösungsprozeß zurückgeführt wird.

Das geschilderte Arbeitsprogramm ermöglicht sowohl die fraktionierte Extraktion, wie die fraktionierte Fällung und liefert jedenfalls Produkte, welche mit kleinen Kosten marktfähig gestaltet werden können.

Die zur praktischen Ausführung des Prozesses erforderliche

Apparatur besteht dem Wesen nach aus Mischgefäßen und Abscheidungsgefäßen.

Das Vermischen des Rohmaterials mit dem Lösungsmittel kann zweckmäßig in modernen, mit Raschig'schen Ringen oder mit ähnlichen, die Reaktionsoberfläche vergrößernden Füllmaterialien versehenen Kolonnen erfolgen. Das entsprechend vorgewärmte Rohmaterial wird oben-, das ebenfalls entsprechend vorgewärmte Lösungsmittel aber von unten in die Kolonne gedrückt.

Der verhältnismäßig große Unterschied im spezifischen Gewicht des Rohmaterials und des Lösungsmittels gestattet eine störungsfreie Durchführung des Kolonnen-Waschprozesses. Das spezifische Gewicht des Rohmaterials übersteigt bei allen in Frage kommenden Rohmaterialien 0,9, während das Lösungsmittel ein spezifisches Gewicht von nur wenig über 0,8 besitzt. Man muß selbstverständlich immer auch damit Rechnung tragen, daß das relative Verhältnis der spezifischen Gewichte merklich durch die Erwärmung und die gegenseitigen Lösungswirkungen beeinflusst wird, diese Verschiebungen können aber in keinem Falle so große Zunahmen des spezifischen Gewichtes des Alkohols verursachen, daß man eine Störung in der Schichtenbildung befürchten müßte. Der Extraktgehalt des Alkohols übersteigt nämlich in den seltensten Fällen 10% und trotzdem der Ausdehnungskoeffizient der Öle denjenigen des Lösungsmittels immer übertrifft, verursachen diese beiden Faktoren eine Verschiebung von höchstens 1—2 Dezimalen der gegenseitigen Verhältniszahl der spezifischen Gewichte. Man begegnet weit größeren Schwierigkeiten bei der Entphenolung der verschiedenen Teere bzw. Teeröle, da in letzteren Fällen mit stark verdünnten, 30—35% -igen alkoholischen Lösungsmitteln gearbeitet werden muß. Ich habe Fälle verzeichnen können, in welchen der Unterschied in den spezifischen Gewichten nur in der zweiten Dezimale zum Ausdruck kam und trotzdem konnte der Waschprozeß ungestört ausgeführt werden. Im Falle der Verarbeitung von Destillationsrückständen der Erdölindustrie durch Behandlung mit hochprozentigem Alkohol ist also *nicht die geringste Störung* zu befürchten.

Auch von einer etwaigen Emulsionsbildung kann keine Rede sein, denn diese Gefahr ist nur bei niederen Temperaturen vorhanden. Bei Temperaturen oberhalb von 100° C tritt eine sofortige Schichtenbildung ein, was man besonders beim Arbeiten in Glas-Apparaturen gut beobachten kann. Das zu reinigende Öl rieselt an der Oberfläche der Füllkörper ständig und gleichmäßig nach unten zu, sammelt sich im unteren Teile der Waschkolonne

zu einer zusammenhängenden Ölschicht, welche stets eine zusammenhängende, scharfe Grenzlinie gegenüber dem alkoholischen Lösungsmittel bewahrt. Auch beim Arbeiten im Rührautoklaven konnte ich diese sofortige, scharfe Schichtenbildung zwischen Lösungsmittel und Rohmaterial beobachten. Versuchsweise überließ ich das Materialgemisch nach dem Umrühren nicht der Ruhe, sondern öffnete sofort den Ablasshahn und ließ die alkoholische Schicht in die Vorlage laufen. Es konnte höchstens 2—3 Tropfen schwarzen, ungelösten Rohmaterials in der sonst hellbraunen alkoholischen Lösung beobachtet werden und ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß auch diese nicht aus der Lösung selbst, sondern von den Gefäßwandung her stammten.

Man leitet die in den Waschkolonnen erhaltene, heiße, alkoholische Materiallösung zweckmäßig in mehrere, größere, miteinander in Verbindung stehende Abscheidungsgefäße bei planmäßiger Regelung des Temperaturgefälles. Jedes einzelne Gefäß dient zur Abscheidung einer ganz bestimmten, wohldefinierten Materialfraktion und die Größe der Gefäße soll so erwählt werden, daß die Abscheidung des ausgefällten Materials, was in ganz kleinen, fast mikroskopischen Tröpfchen beginnt und eine langsame, nach unten zu gerichtete Strömung hervorruft, nicht durch die Bewegung des eingeleiteten Alkohols gestört wird.

Das infolge der Abkühlung ausgeschiedene Material sammelt sich am Boden des Abscheidungsgefäßes an und wird — abschnittsweise oder kontinuierlich — in die Entgeistungskolonnen geleitet und der Alkoholgehalt — nach Bedarf durch eingblasenen Dampf unterstützt — abdestilliert. Da es sich ausschließlich um hochsiedende Produkte handelt, liegt die Befürchtung des Entweichens von Öldämpfen nicht nahe.

Das aus dem letzten Gefäß abgeleitete, nunmehr höchstens ganz kleine Mengen gelösten Materials enthaltende Lösungsmittel wird im Zweiphasen-Prozeß ebenfalls der Destillation zugeführt, beim Einphasen-Prozeß aber in ein Sammelgefäß geleitet, wo die Grädigkeit und etwaiger Materialgehalt ständig überwacht wird. Aus diesem Sammelgefäß gelangt nun der Alkohol nach entsprechender Vorwärmung wieder in die Waschkolonne. Bei größeren Anlagen wird man die Vorwärmung des Lösungsmittels zweckmäßig mit der Abkühlung der Abscheidungsgefäße verbinden und die letzteren als Wärmeaustauschgefäße ausbilden. Der abgekühlte und vom Extrakt befreite Alkohol macht also denselben Weg wieder in entgegengesetzter Richtung, durch in die Abscheidungsgefäße eingebaute, geschlossene Schlangenrohre,

wobei ein beträchtlicher Teil der Wärmemenge wieder zurückgewonnen werden kann.

Der Waschprozeß und ein Teil des Abscheidungsprozesses kommt, infolge der Verwendung von überhitztem Alkohol, bei erhöhtem Druck zur Ausführung. Der Betriebsdruck kann unter Umständen 5—6 Atmosphären erreichen, weshalb die entsprechenden Teile der Apparatur druckfest gebaut werden müssen.

Der zur Erreichung der erforderlichen Temperatur notwendige Überdruck wird mit Hilfe von Druckpumpen erreicht. Um die Entstehung von lästigen Dampfäumen zu verhüten, müssen alle, unter Druck stehenden Apparate vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt sein. Man tut gut, den Betriebsdruck immer etwas höher zu halten, als der jeweiligen Temperatur entsprechend unbedingt erforderlich. Fällt der Druck unter den, der jeweiligen Temperatur erforderlichen Wert, so entstehen sofort leere, nur von Dampf erfüllte Räume und es treten die verschiedensten, unerwünschten Material-Ausscheidungen ein.

Den, zur Zerlegung erforderlichen Energieverbrauch kann man auf Grund nachstehender Erwägungen berechnen:

a) Erwärmung von 4 kg Lösungsmittel von 20° C
Zimmertemperatur auf etwa 130° C 440 Cal.

b) Erwärmung von 1 kg Destillationsrückstand von
Zimmertemperatur auf etwa 130° C 77 Cal.

c) Arbeit der Druckpumpe bei einem Überdruck
von rund 4 Atm. = $5 \times 40 = 200$ Meterkilogramm = 0.5
Cal. — Zieht man den verhältnismäßig sehr schlechten
Wirkungsgrad der Druckpumpen in Betracht, so kann
diese Energiemenge für die obigen Materialmengen mit
etwa 10 Cal.

in Rechnung gebracht werden.

d) Wärmeverluste durch Wärmestrahlung (Produkt
aus dem Temperaturunterschied zwischen Arbeit- und
Zimmertemperatur mal m² Apparatoberfläche mal 13,
dividiert durch die stündliche Leistung der Apparatur)
pro kg Rohmaterial 40 Cal.

e) Regenerierung des Alkoholrestes aus den Endpro-
dukten pro kg Rohmaterial 50 Cal.

Die Aufgezählten Posten ergeben zusammen 617 Cal.
wovon etwa die Hälfte durch Wärmeaustausch zurückgewonnen
werden kann. Sicherheitshalber kann man *die zur Zerlegung von
1 kg Rohmaterial erforderliche Wärmemenge mit 400—450 Calo-
rien* in Rechnung bringen.

Die *Betriebskosten* der Materialzerlegung pro kg Rohmaterial setzen sich etwa aus folgenden Posten zusammen:

a) Erwärmung des Lösungsmittels auf die Zerlegungstemperatur	0.44	ung.	Heller.
b) Erwärmung von 1 kg Rohmaterial auf die Zerlegungstemperatur	0.077	„	„
c) Arbeit der Druckpumpen	0.01	„	„
d) Wärmeverluste infolge Wärmestrahlung	0.04	„	„
e) Regenerierung des Alkoholrestes aus den Endprodukten	0.05	„	„
f) Alkoholverlust (0.15% des verarbeiteten Rohmaterials)	0.06	„	„
g) Arbeitslohn	1.0	„	„
h) Hilfsmaterialien	1.05	„	„
i) Reparaturkosten	0.02	„	„

Zusammen 2.747 ung. Heller.

Wenn man noch für Amortisation 0.23 „ „ hinzurechnet, so steigen die Betriebskosten pro kg Rohmaterial auf etwa 3 „ „

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die mitgeteilten Zahlen für eine in Budapest zu errichtende halbindustrielle Anlage berechnet wurden und demgemäß viel zu hoch genommen sind. Im Großbetrieb würden diese Werte bis zu etwa 50% niedriger ausfallen.

Die Vorteile der physikalischen, namentlich alkoholischen Erdölverarbeitung wurden bereits von mehreren Forschern erkannt.

So wollte Frash, der bekannte amerikanische Erfinder, die sauren und schwefelhaltigen Bestandteile der Erdöle durch alkoholische Behandlung entfernen, doch konnte sein Verfahren keinen Eingang in die Praxis finden, da die Kosten der Reinigung nach seinem Verfahren zu hoch ausfielen.

Franz Fischer schlug zur Entfernung der Naphtensäuren die Extraktion mit überhitztem Wasser vor. Seine Versuche zeigten, daß das überhitzte Wasser, — bei Temperaturen von etwa 225° C und Überdrucken von etwa 40 Atm. — die Naphtensäuren praktisch vollkommen herauslöst. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Verwendung von zu hohen Temperaturen und Überdrucken, wodurch ganz besondere, äußerst kostspielige Einrichtungen benötigt werden.

Vor einigen Jahren beschäftigte sich das Amerikanische Petroleum Institut mit der Frage der Entschwefelung durch Extrak-

tion. Es wurde die entschwefelnde Wirkung von mehr als 60 verschiedenen Lösungsmitteln experimentell nachgeprüft und es stellte sich heraus, daß zwischen allen Lösungsmitteln der Alkohol die ausgeprägtesten desulphurierenden Eigenschaften besitzt.

Meine mehr als 20 Jahre hindurch geführten Versuche haben eindeutig bewiesen, daß die Erwärmung des Lösungsmittels auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes das Lösungsvermögen des Alkohols in hohem Grade steigert, ohne zugleich die spezifische Lösungswirkung des Alkohols den saueren, schwefelhaltigen und ungesättigten Ölbestandteilen gegenüber merklich herabzusetzen. Infolge dessen kann die Extraktion sehr energisch gestaltet werden und sogar die schwerlöslichsten Rohmaterialien, wie z. B. die verschiedenen Destillationsrückstände, sind für das neue Verfahren wirtschaftlich zugänglich gemacht.

Die Verarbeitung der Destillationsrückstände verdient auch schon deshalb ein besonderes Interesse, da hierbei aus billigen Rohmaterialien wertvolle Schmieröle erzeugt werden können.

Neues Verfahren zur raschen Durchführung polarometrischer Bestimmungen.

Die Polarographie ist — wie allgemein bekannt — die rascheste Methode zur Durchführung chemischer Analysen und in vielen Fällen können verwickelte Gehaltsbestimmungen, welche sonst mehrere Tage in Anspruch nehmen, in einer halben Stunde erledigt werden.

Wir haben nun gefunden, daß sich die polarographische Methode in allen Fällen, wo es sich um die Bestimmung von Substanzen bekannter qualitativer Zusammensetzung handelt, noch weiter vereinfachen läßt und wir sind bereits in der Lage, auch seltenere Elemente, ohne jede chemische Vortrennung und photographische Registrierung, innerhalb von nur wenigen Minuten zu bestimmen.

Das Wesen des Verfahrens liegt in der Erkenntnis, daß sich auf Grund von systematischen „Wellenanalysen“ in der Welle eines jeden Elementes sogenannte „vorteilhafte Wellenabschnitte“ feststellen lassen und daß die entsprechenden Wellenabschnitte zweier oder mehrerer Lösungen, welche das gesuchte Element in genügend naheliegender Konzentration enthalten, unmittelbar quantitativ verglichen werden können. Verfügt man über eine entsprechende Zahl von gewissenhaft hergestellter und wellen-

analytisch untersuchten Vergleichslösungen, so kann die Konzentration einer beliebigen Lösung desselben Elements in wenigen Minuten — in günstigen Fällen sogar in wenigen Sekunden — mit großer Genauigkeit und Verlässlichkeit bestimmt werden, wenn man den in Millimetern ausgedrückten, durch ganz bestimmte Spannungswerte charakterisierten, „vorteilhaften Wellenabschnitt“ mit dem entsprechenden Abschnitt der nächstliegenden Vergleichslösung zur Auswertung bringt.

Die Größe der vorteilhaften Wellenabschnitte wird durch Einstellung der Kohlrausch-Walze auf die Endpunkte der wellenanalytisch ermittelten Abschnitte und unmittelbare Ablesung der jedesmaligen Lage des reflektierten Lichtstreifens an einem Zeiss'schen Präzisions-Meßstab in Zehntelmillimetern angegeben.

Zwecks Ausschaltung aller Versuchsfehler soll der entsprechende Wellenabschnitt der als Auswertungsbasis verwendeten Vergleichslösung unmittelbar nach der unbekanntem Lösung bestimmt werden.

Die polarometrische Bestimmung eines Elements besteht also eigentlich aus vier Ablesungen, entsprechend der Festlegung der vier Wellen-Endpunkte und kann bei einiger Übung sehr rasch — in den meisten Fällen etwa in einer Minute — ausgeführt werden, so daß alle chemische, physikalische und mechanische Fehlerquellen wirksam ausgeschaltet werden. Der letztere Umstand verleiht der neuen Methode eine bisher unerreichte Genauigkeit und Verlässlichkeit.

Es wurde bereits des öfteren versucht, die photographische Registrierung bei polarographischen Bestimmungen zu umgehen, doch konnten die bisherigen Vorschläge keinen Anspruch auf entsprechende Genauigkeit erheben. So gestattet das „Handschreibegerät“ der Leybold'schen Apparate die unmittelbare Aufzeichnung der polarographischen Kurve auf gewöhnliches Schreibpapier und erwies sich bei der Ausarbeitung von Analysenvorschriften und zur Gewinnung eines raschen Überblicks über die Analysentauglichkeit einer Lösung als sehr vorteilhaft, doch kann für quantitative Bestimmungen nicht verwendet werden.

Das erste, auch für quantitative Bestimmungen empfohlene polarometrische Meßinstrument wurde von der bekannten Firma Dr. H. Geissler in Bonn dargestellt und „Kalimeter“ genannt. Der Apparat wurde in erster Linie für die Bestimmung der Alkalien in pflanzlichen Aschen gebaut und liefert nach den, von Dr. Karl Abresch in der „Angewandten Chemie“, 48—683—1935—mitgeteilten Analysenresultaten ganz vorzügliche Werte. Nach dem Autor

ist der Fehler bei einigermaßen geübten und sorgfältigem Arbeiten meist kleiner als 1% des gefundenen Wertes und verringert sich bei der Untersuchung von hochprozentigen Kalidüngern sogar auf 0.5% und nur bei höherem Gehalt an Ca, Mg und Fe konnte eine Verringerung der Genauigkeit — besonders der Na-Werte — wahrgenommen werden. Der Apparat, welcher leider nicht mehr erhältlich ist, soll auch hinsichtlich der raschen Durchführbarkeit der Analysen jede Erwartung befriedigen, da für eine Kali-Aschenanalyse mit einer Genauigkeit von 1% bloß 20 Minuten-, für eine Serie von 12 Bestimmungen aber bloß 60—90 Minuten benötigt werden. Nach den bekanntgewordenen Mitteilungen konnte auch der apparative Teil zufriedenstellend gelöst werden. Der „Kalimeter“ ist klein, handlich und war zu einem verhältnismäßig sehr niedrigen Preise erhältlich. Die Handhabung des Apparates war einfach und leicht: nach Einstellung des Nullpunktes mit Hilfe eines Widerstandes konnten die Wertzahlen an einer mitgelieferten, geachten Skala unmittelbar abgelesen werden.

Ich bezweifle nicht, daß der Kalimeter für manche Zwecke wohl ganz zufriedenstellende Resultate liefert, bin aber der Ansicht, daß eine Vergleichsmethode, wie die Polarographie und Polarometrie, nur dann vollkommen einwandfreie Resultate liefert, falls die Wellen der zu untersuchenden Lösung an Hand von gleichzeitig untersuchten Vergleichslösungen ähnlicher Zusammensetzung und Konzentration ausgewertet werden. Weder Aichskalen, noch Aichkurven können die, bei quantitativen Analysen unbedingt erforderliche Sicherheit gewährleisten. Der mikrochemische Charakter der Polarographie und Polarometrie erfordert ein fast peinlich genaues Arbeiten, da bei kleinen Einwägen und kleinen Lösungsmengen bereits der kleinste Fehler in den prozentuellen Endzahlen vertausendfacht und verzehntausendfacht erscheint.

Demgegenüber liefert die hier beschriebene Methode durchwegs verlässliche und sehr genaue Werte. Die Verwendung der Zeiss'schen Glas-Meßstäbe mit 0.1-mm-Einteilung gestattet eine äußerst genaue Feststellung der Wellen-Endpunkte und die Analysen fallen auch bei größeren Konzentrationen vorzüglich aus. Die älteren Angaben bezüglich der Genauigkeit der polarographischen Analyse können bereits als überholt betrachtet werden. Bis vor kurzem galt noch die Verwendung von Eichdiagrammen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 1\%$ des zu bestimmenden Wertes als die weitaus genaueste quantitative Analysenart.

Heute sind wir bereits in der Lage, die Analysen an Hand der neuen Methode mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0.3\%$ durchzuführen und die Geschwindigkeit der analytischen Arbeit übertrifft bei weitem diejenige der bisher bekanntgewordenen Methoden der analytischen Chemie.

Allerdings erfordert die Einführung der neuen Methode eine gewisse Mehrarbeit, da ja die Welle eines jeden Elementes in allen Teilen zahlenmäßig untersucht werden muß und die Herstellung der Vergleichslösungen mit peinlichster Sorgfalt vorgenommen werden soll, doch diese Mühe wird reichlich durch die überaus rasche und genaue Arbeit belohnt.

Auch hinsichtlich der zu verwendenden Apparatur bedeutet die neue Methode einen gewaltigen Fortschritt. Sowohl der motorische Antrieb, wie der ganze photographische Teil fallen gänzlich fort und nur die Kohlrausch-Walze, die Empfindlichkeits-Regulierung und der Galvanometer werden in den Stromkreis eines 4 V.-Akkumulators eingeschaltet. Hiezu kommen noch die Tropfkathode und die Ablese-Vorrichtung. Die gewohnte Ausführungsform der Tropfkathode kann beibehalten werden, doch soll der Tropfenfall auf etwa 1 Tropfen in der Sekunde eingestellt werden (mittlere Spannungen angenommen), damit die Ablesung nicht durch zu große Oszillationen gestört wird.

Die Polarometrie stellt an die Tropfkathode keine so großen Anforderungen, wie die gewohnten Ausführungsformen der Polarographie. Ein eventueller Bruch der Kapillare bedeutet nicht mehr langwierige Nacheichungen der Eichkurven, usw., da die Wellen der zu untersuchenden Lösungen in allen Fällen durch Vergleich mit gleichzeitig aufgenommenen Standard-Wellen ausgewertet werden.

Als Ablese-Vorrichtung kann sowohl eine, oberhalb des Lichtschachtes angebrachte Metalleiste mit seitlich verschiebbaren Metallzeigern, wie ein Zeiss'scher Glasmaßstab dienen. Die Verwendung der Metalleiste besitzt den Vorteil, daß die Lage des reflektierten Lichtstreifchens nicht sofort abgelesen zu werden braucht, da man die jedesmalige Lage des Streifchens mit Hilfe des Metallzeigers auf dem Maßstabe fixieren kann und die Ablesung der Wellengröße nach Feststellung beider Wellen-Endpunkte mit größter Bequemlichkeit vornimmt. Der Nachteil dieser Vorrichtung besteht aber einerseits in dem Umstande, daß die Metalleisten nur eine Millimeter-Einteilung besitzen und die Zehntelmillimeter nur abgeschätzt werden können, andererseits die metallenen Zeiger, welche zwecks genauer Ablesung fast bis zur

Mattscheibe herunterreichen müssen, leicht verbogen werden oder sonstwie ihre genau vertikale Lage verlieren und Ablesungsfehler verursachen. Auch müssen die Zeiger vollkommen gleiche Größe und Gestalt besitzen, da die kleinsten Abweichungen verhältnismäßig große Fehler verursachen können. Beim kleinsten Verdacht auf etwaige Ungleichheit der Zeiger wird man wohl lieber auf die Verwendung von mehreren Zeigern verzichten und beide Wellen-Endpunkte mit Hilfe ein-und-desselben Zeigers ablesen. Die Fixierung der Lichtstreifen-Lage geschieht derart, daß man die Spitze des Zeigers auf die Mitte des Lichtstreifens einstellt. Bei oszillierender Bewegung des Lichtstreifens berechnet man entweder die Mitte der Oszillation, indem man die Ausschläge nach rechts und links beobachtet, oder nimmt einen äußersten Wert als Grundlage der Berechnung.

Die Verwendung der, mit verschiebbaren Zeigern versehenen Millimeterleiste hat sich bei Spurenanalysen stets überall bewährt, doch erfordert die Untersuchung von konzentrierteren Lösungen nach unseren Erfahrungen auch die Angabe der Zehntelmillimeter und aus diesem Grunde sind wir von der Verwendung der Metall-Millimeterleiste nebst Metallzeigern bereits seit längerer Zeit gänzlich abgekommen und verwenden nun bei allen polarimetrischen Untersuchungen ausschließlich die Zeiss'schen Glasmessstäbe, welche bei der bekannten Zeiss'schen Genauigkeit unbedingt verlässliche Werte liefern. Die mit Zehntelmillimeter-Einteilung versehenen Glasmessstäbe sind in einer Länge von 200 mm erhältlich und da die Mattscheibe des Geissler'schen Polarographen eine Länge von 240 mm besitzt, können die Stäbe ohne weiteres an der Mattscheibe befestigt werden. Auf diese Weise fällt das reflektierte Lichtstreifchen direkt auf den Meßstab und die Lage des Streifchens kann mit großer Genauigkeit, in Zehntelmillimetern angegeben werden. Man kann die Schärfe der Ablesung dadurch erhöhen, daß man dem Meßstab glattes, weißes Papier unterlegt. Um die zur Ablesung erforderliche Beleuchtung herzustellen, befestigt man eine kleine Taschenlampe so hoch über dem Apparat, daß die Teilstriche noch leicht erkannt werden können. Bei stärkerer Beleuchtung erscheint der Lichtstreifen nicht genügend scharf und auch der Apparat wird in unerwünschter Weise erwärmt.

Zur Ablesung benutzt man ein prismatisches Fernrohr, welches oberhalb des Meßstabes auf zwei Schienen verschoben werden kann und genügend hoch über dem Meßstabe steht, um völlig eindeutige Ablesungswerte zu gewährleisten. Das Gesichtskreis

des Fernrohres soll etwa 20 mm Durchmesser besitzen, um die Lage des Lichtstreifchens auch bei größeren Oszillationen richtig beurteilen zu können. Die Zehntelmillimeter-Teilungsstriche sind bereits bei sechsfacher Vergrößerung gut sichtbar, doch empfiehlt es sich, etwa neunfache Vergrößerung anzuwenden, um bei Serienarbeit das Auge nicht zu ermüden.

Die polarometrische Bestimmung eines Elements umfaßt nachstehende Manipulationen:

1. Herstellung der Grundlösung.
2. Herstellung der Vergleichslösungen.
3. Wellenanalytische Untersuchung der Grundlösung.
4. Wellenanalytische Untersuchung der Vergleichslösungen nebst Bestimmung der „günstigsten Wellenabschnitte“ bzw. der „günstigsten Wellen-Vergleichspunkte“.
5. Bestimmung der günstigsten Akkumulatorspannung und Galvanometer-Empfindlichkeit für jede einzelne Vergleichslösung.
6. Herstellung des zu untersuchenden Elektrolyts.
7. Vorbereitung zweier Elektrolytgefäße: Einfüllen des Quecksilbers und Einpipettieren der Grundlösung.
8. Einpipettieren der zu untersuchenden Lösung in das erste vorbereitete Elektrolytgefäß.
9. Vermischen der einpipettierten Elektrolyt-Flüssigkeit.
10. Annähernde Bestimmung der Wellengröße der zu untersuchenden Lösung bei der als entsprechend vorausgesetzten Akkumulatorspannung und Galvanometerempfindlichkeit.
11. Auswahl der entsprechendsten Vergleichslösung auf Grund der annähernden Wellengröße der zu untersuchenden Lösung.
12. Wiederholung der Wellengrößenbestimmung der zu untersuchenden Lösung bei den für die ausgewählte Vergleichslösung festgelegten Spannungswerten, Akkumulatorspannung und Galvanometerempfindlichkeit.
13. Einpipettieren der ausgewählten Vergleichslösung in das zweite vorbereitete Elektrolytgefäß und Vermischen der Elektrolytflüssigkeit.
14. Bestimmung der Wellengröße der ausgewählten Vergleichslösung bei der festgelegten Akkumulatorspannung, Galvanometerempfindlichkeit und Spannungswert.
15. Auswertung der unbekanntenen Welle auf Grund der für die ausgewählte Vergleichslösung gefundenen Wellengröße.

Die obige Aufzählung der einzelnen Arbeitsphasen läßt das Verfahren auf den ersten Blick vielleicht in etwas ungünstigem Lichte erscheinen, ich will aber hiezu gleich bemerken, daß nur

die Herstellung der Vergleichslösungen etwas längere Zeit in Anspruch nimmt: die polarometrische Bestimmung selbst ist äußerst rasch ausführbar.

Um das Verfahren in entsprechende Beleuchtung zu stellen, will ich die Apparatur, sowie die einzelnen Arbeitsphasen nachstehend kurz beschreiben:

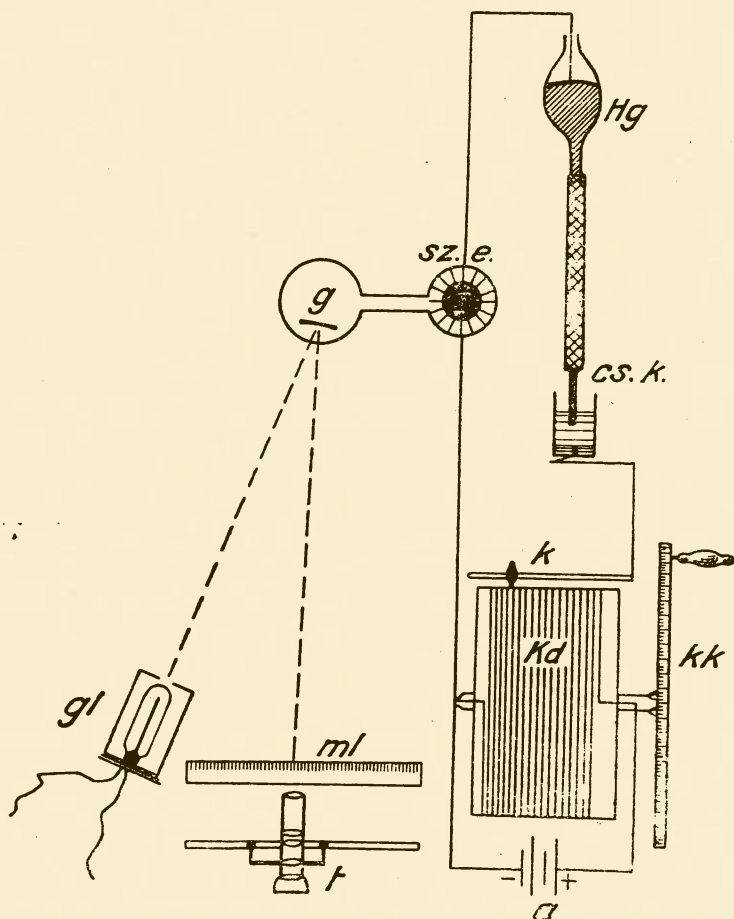


Abb. 1.

„Kd“ ist eine Trommel (nach Art der bekannten Kohlrausch'schen Trommel) aus nichtleitendem, hartgummiähnlichem Material, auf welche ein potentiometrischer Widerstandsdraht aufgewickelt ist. Der Widerstandsdraht besitzt 20 Windungen und steht mit dem einen Ende mit dem negativen-, mit dem anderen aber mit dem positiven Pol eines 4-V-Akkumulators in leitender Verbindung. Die Trommel „Kd“ kann durch das Handrad „kk“ ge-

dreht werden, wobei der Schleifkontakt „k“ langsam entlang des Potentiometerdrahtes gleitet. Ist der Schleifkontakt auf „0“ gestellt (in der Abbildung die äußerste linke Windung der Trommel), so ist der ganze elektrische Widerstand eingeschaltet und es geht kein Strom durch den Stromkreis. Dreht man aber das Handrad „kk“, so werden immer mehr und mehr Windungen des potentiometrischen Widerstandsdrahtes ausgeschaltet und die elektrische Spannung wird stetig, stufenweise vergrößert, bis sie zuletzt 4 V erreicht.

Der Potentiometerdraht ist einer der wichtigsten Bestandteile der Apparatur und muß in seiner ganzen Länge vollkommen gleichmäßig sein, anderenfalls man nie genaue Bestimmungen ausführen können wird. Aus diesem Grunde dürfen nur geeichte Präzisionsdrähte Verwendung finden. Um den Draht vor Verschmutzungen zu schützen, liegt ein Filzstreifchen am Potentiometerdraht an, welches während der Umdrehung der Walze die in den Apparat gelangenden Staubteile ständig abstreift.

Man muß auch stets für guten Kontakt zwischen Potentiometerdraht und Schleifkontakt sorgen. Man reinigt den Draht von Zeit zu Zeit sorgfältig, indem man einen weichen, mit Benzin befeuchteten Lappen bei langsamer Umdrehung der Trommel über den Draht gleiten läßt. Ist der Draht vollkommen rein, so wird er mit etwas Maschinenöl eingefettet. Um diese Reinigung leicht vornehmen zu können, ist die Umhüllung der Apparatur oberhalb der Trommel mit einem leicht abschraubbarem Glasfenster versehen. Der Schleifkontakt kann mit Hilfe einer entsprechenden Vorrichtung leicht aufgehoben werden. Mit Hilfe dieser Hebevorrichtung wird der Kontakt auf eine beliebige Stelle des Potentiometerdrahtes aufgesetzt.

Das Handrad ist mit einer genauen Einteilung versehen, welche die Ablesung der jeweiligen Spannung in Millivolt gestattet. Die Innenfläche der Radscheibe ist mit Kerben versehen, in welche in gewissen, genau einstellbaren Abschnitten eine Feder einspringt und hiedurch die Weiterbewegung des Rades hemmt. Diese Vorrichtung spielt bei den quantitativen Bestimmungen eine große Rolle. Mit ihrer Hilfe kann die Vorwärtsbewegung des reflektierten Lichtstreifchens längs der Einteilung des Glasmaßstabes „ml“ in genauen Abschnitten, z. B. von 20 zu 20 Millivolt, bequem beobachtet werden, ohne auf die Einteilung des Handrades achten zu müssen. Man ist also nicht gezwungen, abwechselnd nach links und rechts, einmal auf die Bewegung des Lichtstreifchens, dann wieder auf die Einteilungsstriche des Handrades zu blicken, son-

dern kann die ganze Aufmerksamkeit unverwandt auf die Vorwärtsbewegung des Lichtstreifchens richten, wodurch die quantitative Arbeit wesentlich erleichtert wird.

Beim Arbeiten dreht man das Handrad langsam mit der rechten Hand und fühlt ganz deutlich, wie die Feder von Zeit zu Zeit in die Kerben einspringt. Man sagt die entsprechenden Millivolte langsam vor sich her und blickt unverwandt nach dem Lichtstreifchen. Auf diese Weise kann die entsprechende Lage des Lichtstreifchens sehr rasch am Glasmaßstab abgelesen und durch Angabe des entsprechenden Spannungswertes auch im elektrischen Sinne definiert werden.

Ein ebenfalls sehr wichtiger Bestandteil der Apparatur ist der Galvanometer „g“. Wird der Galvanometer in einer Entfernung von 80 cm vom Glasmaßstab „ml“ aufgestellt, so beträgt die Empfindlichkeit etwa $3,10^{-9}$ Ampère pro 1 mm Ausschlag. Diese Empfindlichkeit reicht für alle Zwecke vollkommen aus und wird in den seltensten Fällen in Anspruch genommen. Für gewöhnlich arbeitet man mit einem kleinen Bruchteil des obigen Empfindlichkeitswertes. Die Entfernung des Galvanometers vom Glasmaßstab kann selbstverständlich nach Belieben festgelegt werden, doch soll man die einmal gewählte Entfernung bei allen späteren Untersuchungen beibehalten, um immer ein gewisses Maß zwischen den, in verschiedenen Zeitpunkten ausgeführten Bestimmungen zu besitzen. Ich will aber gleich bei dieser Gelegenheit betonen, daß eine Beibehaltung der einmal gewählten Aufstellung aller Teile der Apparatur nur aus praktischen Gründen anzuraten ist und die Genauigkeit der Bestimmungen in kleiner Weise beeinflußt. Wegen der Genauigkeit der Bestimmungen kann der Apparat nicht nur jeden Tag, sondern fast in jeder Minute anders aufgestellt werden, da nach meinem Verfahren die Genauigkeit einer jeden Bestimmung einzig und allein von der Genauigkeit der fast gleichzeitig ausgeführten Meßbestimmung abhängt und von allen anderen, sich leicht verändernden Faktoren, wie z. B. Temperatur, Tropfgeschwindigkeit der Kapillare, etc., etc., welche bei den bisherigen polarographischen Bestimmungen oft großen Verdruß und langwierige Nacheichungen, etc., verursacht haben, als völlig unabhängig bezeichnet werden kann.

Man muß aber immer darauf achten, daß der Galvanometer Spiegel sich immer in derselben Höhe mit dem Glasmaßstab befinde, da sonst der Lichtstrahl nicht auf die entsprechende Stelle des Meßstabes fällt.

Man muß auch für eine erschütterungsfreie Aufstellung des

Galvanometers Sorge tragen. Liegt der Raum nicht nahe der Straße und ist die Wand keinen besonderen Stößen, oder anderen, mechanischen Einwirkungen ausgesetzt, so genügt in den weitaus meisten Fällen die Aufstellung auf eine Wandkonsole. Anderenfalls müssen ganz spezielle Maßnahmen getroffen werden, (S. z. B. Dr. Hans Hohn: Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, Julius Springer, 1937, Seite 12), um ein störungsfreies Arbeiten zu sichern. Es ist streng zu beachten, daß der Spiegel des Galvanometers vor allen Manipulationen arretiert werden muß.

Zur Beleuchtung des Galvanometerspiegels dient eine sog. „Einfadenlampe“ mit Spaltaufsatz. Der Spaltaufsatz ist drehbar angeordnet und gestattet die scharfe Einstellung des Lichtstrahls auf den Galvanometerspiegel. Gewöhnlich ist auch ein Linsentubus vorgesehen. Mit Hilfe dieser Linse gibt man dem Lichtstrahl die nötige Schärfe. Zweckmäßig wird der Linsentubus auf ein Eisengestell aufmontiert und nahe zum Galvanometer auf dem Wandkonsol aufgestellt.

Zur Einstellung der Beleuchtung verdunkelt man den Arbeitsraum, bedeckt die, dem Galvanometerspiegel zugewendete Seite des Glasmaßstabes „ml“ mit einem dicken, weißen Streifen aus Karton, dreht die Einfadenlampe „gl“ auf und beobachtet die Schärfe des, vom Galvanometerspiegel auf den Meßstab reflektierten Lichtstreifchens.

Erscheint das Streifchen nicht genügend scharf auf dem weißen Karton, so verschiebt man die Linse so lange, bis die Lampe den erforderlichen, etwa 0.5 mm breiten, scharfen Lichtstrahl erzeugt.

Wäre das reflektierte Lichtstreifchen nicht genug hell, so reguliert man den Widerstand der Lampe.

Man braucht nicht zu betonen, daß auch die Galvanometerlampe vollkommen erschütterungsfrei aufgestellt werden muß. Man montiert zweckmäßig die Lampe auf eine starke Eisenstange und klemmt die Stange in ein starkes, an den Tisch der Apparatur befestigtes, eisernes Stativ. Die auf diese Weise befestigte Lampe kann je nach Bedarf gehoben, gesenkt- und nach den verschiedensten Richtungen hin geneigt werden.

Ein heller, dünner Lichtstreifen ist besonders dann notwendig, wenn man die Bewegung des Streifchens photographisch registrieren will. Bei unserem Verfahren braucht man keine besonders hohen Anforderungen an die Schärfe des reflektierten Lichtstrahls zu stellen, da der Strahl ohnehin mehrere Teilstriche des mit 0.1-mm-Teilung versehenen Glasmaßstabes bedeckt und die

Grenzl意思en des Lichtstrahls immer etwas verschwommen erscheinen. Bei einiger Übung gelingt es aber leicht, die Mitte des jeweiligen Streifchens festzustellen und die Lage bis auf etwa 0.2 mm abzulesen.

Die Ablesung der genauen Lage des Lichtstreifchens wird in der ersten Zeit auch durch die ständige Oscillation des Streifchens erschwert. Man darf sich nämlich nicht vorstellen, daß das Streifchen an einer gegebenen Stelle der Skala des Glasmaßstabes ruhig stehen bleibt und ein bequemes Ablesen des jeweiligen Wertes gestattet! Nein! Es unterliegt infolge des Tropfenfalles der tropfenden Quecksilberkathode fortwährend Oscillationen und es gehört jedenfalls eine gewisse Übung dazu, um die Bestimmung der jedesmaligen Lage genügend schnell vorzunehmen. Glücklicherweise ist das Auge des Chemikers und Physikers gewohnt, die Ausschläge und Schwingungen der verschiedenen Apparate scharf zu beobachten und entsprechend auszuwerten und wir verfügen auch über gewisse Kunstgriffe zur möglichsten Unterdrückung dieser, manchmal sehr lästigen Oscillationen.

Da die Oscillationen immer haarscharf das Tempo des Tropfenfalles verfolgen, kann man sowohl die Frequenz der Oscillationen, wie die Größe der Ausschläge durch die Beschleunigung des Tropfenfalles vermindern. Für gewöhnlich stellt man die Tropfgeschwindigkeit der Quecksilberkathode so ein, daß in allen 2—3 Sekunden ein Quecksilbertröpfchen in das Elektrolyisiergefäß gelangt. Es gelingt in den meisten Fällen, diesen Zeitintervall auf eine Sekunde herunterzudrücken und hiedurch die Oscillationserscheinungen bedeutend zu mäßigen.

Eine weitere Möglichkeit zur Mäßigung der Oscillationen ist in der entsprechenden Wahl der Elektrolysierflüssigkeit gegeben. Bekanntlich üben nämlich sowohl die Konzentration, wie überhaupt die chemische Zusammensetzung der Elektrolysierflüssigkeit einen bedeutenden Einfluß auf die Größe und Zahl der Schwingungen aus. Nimmt im Elektrolyt die Konzentration des zu bestimmenden Ions zu, so kann die Empfindlichkeit des Galvanometers entsprechend vermindert werden, was eine entsprechende Verminderung der Oscillationen zur Folge hat. Die Wahl der Galvanometer-Empfindlichkeit hängt nämlich in erster Linie von der Größe der durch den reflektierten Lichtstrahl beschriebenen „Wellenlänge“ ab. Größere Ionen-Konzentrationen zeitigen auch bei kleineren Galvanometer-Empfindlichkeiten genügend große, gut auswertbare Wellen und es ist hiedurch die Möglichkeit gegeben, die Oscillationen auf einen Bruchteil ihres sonstigen Wertes herunterzudrücken.

Eine weitere Möglichkeit zur Hämmung der Oscillationen bietet die Vergrößerung der Viscosität des Elektrolyts. Es haben sich zahlreiche Forscher mit dieser dankbaren Frage beschäftigt und wir verfügen heute bereits über eine große Zahl von sehr wirksamen Verdickungsmitteln. Hieher gehören in erster Linie die verschiedenen Zellstoffderivate, wie z. B. Tylose, Colloresin, etc., etc. Man muß allerdings immer wissen, welche Kolloide und in welchen Mengenverhältnissen, zur Verwendung gelangen können.

Man kann auch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyts derart erwählen, daß man möglichst große Wellen erhält und demzufolge mit kleineren Galvanometerempfindlichkeiten arbeiten kann. Ich will diesbezüglich nur auf jene Tatsache hinweisen, daß man in alkalischen Flüssigkeiten — bei sonst vollkommen gleichbleibenden Verhältnissen — oft um ein Vielfaches größere Wellen erhält, als in saueren Elektrolyten.

Aus obigen Darlegungen geht ohne weiteres hervor, daß der gewandte Analytiker über zahlreiche Möglichkeiten verfügt, die lästigen Oscillationen weitgehend zu mäßigen, bzw. praktisch vollkommen aufzuheben und hiedurch die Genauigkeit der Analyse entsprechend zu vergrößern.

Ist der Elektrolyt nicht vollkommen reaktionsfrei oder sind andere zwingende Gründe vorhanden, die Ablesung der Lage des Lichtstreifchens möglichst rasch durchzuführen, so pflege ich eine der äußersten Oscillationsgrenzen abzulesen.

Die Ablesung erfolgt an einem 240 mm langen, Zeiss'schen Glasmaßstab („ml“) mit Zehntelmillimeter-Einteilung mit Hilfe eines Zeiss'schen Fernrohres. Bei einer 6—9-fachen Vergrößerung sind die Zehntelmillimeter-Teilstriche sehr scharf sichtbar und gestatten eine sichere Feststellung der jeweiligen Lage des reflektierten Lichtstreifchens. Das Fernrohr ist auf eine Brücke mit vier Rollen aufmontiert und über zwei parallele Metalleisten sehr leicht seitlich verschiebbar. Da man das Handrad der Potentiometer-Trommel mit der rechten Hand dreht und die linke Hand nicht beschäftigt ist, kann man das Fernrohr während der Ablesung mit der linken Hand nach Belieben verschieben.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers kann mit Hilfe des Empfindlichkeitsreglers „sz. e.“ zwischen den Grenzwerten 1 und 10.000 stufenweise, durch einfaches Drehen eines Hartgummi-Drehknopfes, verändert werden.

Man nimmt die größte Empfindlichkeit des Galvanometers — also „Empfindlichkeit 1“ — wie bereits oben erwähnt, in den sel-

tensten Fällen in Anspruch. Sind die zu bestimmenden Substanzen in größerer Konzentration vorhanden, so arbeitet man durchschnittlich mit Empfindlichkeiten von $1/100$ — $1/500$, bei kleineren Konzentrationen zwischen etwa $1/30$ und $1/100$. Speziell bei qualitativen Untersuchungen muß man immer bedenken, daß bei großen Galvanometerempfindlichkeiten auch die störenden Einflüsse sich stärker äußern und es kann — speziell bei Spurenanalysen — oft vorkommen, daß die zu untersuchende Flüssigkeit — aus irgend einem unbekanntem Grund — größere Wellen zeigt, als die gleichzeitig untersuchte Meßflüssigkeit, woraus man fälschlich auf das Vorhandensein von „Spuren“ schließen könnte. Man verwendet deshalb bei qualitativen Analysen zweckmäßig nie größere Empfindlichkeiten, als etwa $1/100$ und nur bei quantitativen Untersuchungen, oder überhaupt: bei Elektrolyten bekannter Zusammensetzung sollen größere Empfindlichkeiten Verwendung finden. In letzteren Fällen wende ich — um alle Eventualitäten auszuschließen — zwei verschiedene Meßflüssigkeiten, u. zw. eine verdünntere und eine konzentriertere an und leite die Bestimmungen derart, daß die Wellengröße der zu untersuchenden Flüssigkeit zwischen die Wellengrößen der beiden bekannten, wohldefinierten Meßflüssigkeiten zu liegen kommt. Die unbekannte Welle wird auf diese Weise „eingegabelt“ und man besitzt bezüglich der Güte der Analyse doppelte Gewähr.

Zuletzt sei noch die Quecksilber-Tropfkathode — „Hg“, bzw. „cs. k.“ auf Abbildung 1 — erwähnt. Diese besteht aus der Kapillare „cs. k.“ und aus dem Quecksilberbehälter „Hg“, welche durch einen Gummischlauch verbunden werden.

Alle wissenswerten Einzelheiten über die Kapillare, ihre Herstellung, Verwendung und Instandhaltung sind in der bekannten Literatur eingehend beschrieben und ich will hier nur auf die speziellen, durch das neue Verfahren bedingten Verhältnisse eingehen.

Früher bedeutete ein etwaiger Bruch oder irgend eine andere Beschädigung der Kapillare ein wahres Unglück für der Analytiker. Alle bekannten Wellengrößen, welche mit großer Mühe und Sorgfalt berechnet wurden, d. h. alle Stützpunkte für die Berechnung der Analysen, mußten durch neue, langwierige Nachmessungen neu bestimmt werden. Aber auch alle anderen mechanischen Verhältnisse, welche die Tropfgeschwindigkeit und Tropfengröße der Kapillare beeinflussten, bedeuteten ständige Gefahren für die Verlässlichkeit der Bestimmungen.

In letzterer Zeit wurden zahlreiche Vorschläge zur Abschaf-

fung dieser Nachteile gemacht, ohne aber das Problem der Kapillare zufriedenstellend lösen zu können. Nach der einen Lösung sollte die Tropfgeschwindigkeit mechanisch, durch feingeschliffene Rillen geregelt werden. Mit Hilfe einer Stopper-Uhr und bei Verwendung von bekannten Meßlösungen hätte dann die Tropfgeschwindigkeit immer auf ein- und denselben Wert eingestellt werden können.

Ein anderer Vorschlag wollte den Nachteilen der Kapillaren-Veränderungen indirekt, durch elektrische Maßnahmen Abhilfe tun. Man wollte eine Standard-Wellenlänge schaffen und alle störenden Einflüsse dadurch beseitigen, daß man die Wellenlänge einer bekannten, wohldefinierten Lösung vor Beginn der Untersuchungen immer auf ein- und dasselbe Maß einstellt. Diese Regelung der Wellenlänge kann durch entsprechend eingeschaltete Feinregulierwiderstände geschehen. Diese zweite, indirekte, elektrische Lösung des Kapillar-Problems besitzt jedenfalls viele Vorteile, da hiedurch nicht nur die störenden Einflüsse der veränderten Kapillare, sondern auch alle anderen Einflüsse der fast zahllosen möglichen Verschiebungen rein mechanischen oder chemischen Charakters praktisch vollkommen ausgeschieden werden.

All diese Verbesserungen können aber nur mit Hilfe von Spezialkonstruktionen bzw. Nebengerätschaften ausgeführt werden, wogegen das neue Verfahren auch ohne jede Hilfseinrichtung vollkommen verlässliche Resultate liefert. Es ist bekannt, daß die kleinste Veränderung im gegenseitigen Verhältnis der verschiedenen Apparaturteile, sowie auch die geringste Veränderung in der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyts in der Gestalt der Welle in entsprechendem Maße zum Ausdruck kommt, doch kann hiedurch beim neuen Verfahren keine Störung entstehen, da dieselben Einflüsse sich sowohl bei der Untersuchung der Meßlösung, wie bei der Bestimmung der zu analysierenden Flüssigkeit in ganz gleichem Maße geltend machen.

Das Prinzip der neuen Apparatur kann also dadurch gekennzeichnet werden, daß an ein Elektrolysengefäß mit verhältnismäßig sehr großer Anode und sehr kleiner Kathode eine leicht und beliebig regulierbare Spannung angelegt wird, und die charakteristischen Endpunkte der Welle mit Hilfe einer Präzisions-Ablesevorrichtung rasch erkannt und mit großer Genauigkeit, zahlenmäßig bestimmt werden können.

Wie aus Abbildung 1. ersichtlich, ist die Apparatur verhältnismäßig sehr einfach und kann mit bescheidenen Mitteln aufgebaut werden.

Nicht nur die photographische Registrierung, sondern auch der motorische Antrieb fallen bei der beschriebenen Apparatur gänzlich fort. Der Motor wäre gar nicht zu gebrauchen, da die Potentiometerwalze oft auch in entgegengesetzter Richtung gedreht werden muß. Auch muß man ein- und dieselbe Spannungsstrecke gegebenenfalls mehrere Male nacheinander einer genauen Untersuchung unterwerfen, wobei man die Drehungsgeschwindigkeit oft verändert.

Besonders bei unbekanntem Lösungen müssen die kritischen Punkte — die Endpunkte der Welle — sehr genau festgestellt werden. Die Nähe dieser Punkte wird durch die Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit des Lichtstreifchens angezeigt. Die Ablesung der Endpunkte wird prinzipiell bei denjenigen Spannungspunkten vorgenommen, bei welchen das reflektierte Lichtstreifchen die „kleinste Geschwindigkeit“ besitzt. Aus praktischen Gründen ist aber dieses Prinzip nicht immer durchführbar und man wird die Bestimmung in zahlreichen Fällen an solchen Spannungstellen vornehmen müssen, wo die Wanderung des Lichtstreifchens die „gleiche Geschwindigkeit“ zeigt. Der Vorgang läßt sich am einfachsten durch ein Beispiel beleuchten:

Man desarmiert den Galvanometer, dreht die Galvanometerlampe auf, setzt das Elektrolysengefäß auf die Anodenfeder, taucht die Kapillare in die Flüssigkeit, beobachtet einige Momente den Tropfenfall, regelt dann die Galvanometerempfindlichkeit und fängt die Potentiometerwalze mit Hilfe des Handrades langsam zu drehen an.

Man fühlt deutlich, wie die Feder des Handrades in die Kerben einspringt. Man weiß, daß — sagen wir — jeder „Sprung“ eine Erhöhung der Spannung um 20 Millivolt bedeutet, zählt die Millivolts und beobachtet zugleich, um wieviel Millimeter-Teilstriche das Lichtstreifchen nach je einem Sprung vorrückt. Ist die Beleuchtung zur scharfen Erkennung der Teilstriche nicht hinreichend, so soll eine kleine elektrische Lampe angebracht werden, doch möglichst so weit, daß die Ablesevorrichtung nicht erwärmt werde. Auch darf die Beleuchtung nicht zu hell sein, denn das verhältnismäßig schwache Lichtstreifchen ist nur bei mäßiger Beleuchtung scharf sichtbar.

Anfangs ändert sich die Lage des Lichtstreifchens entweder garnicht, oder die Vorwärtsbewegung ist eine sehr langsame. Sobald eine wesentlichere Vorwärtsbewegung wahrnehmbar wird, merkt man sich die Anzahl der Teilstriche, um welche sich das Streifchen nach je einem Sprung der Feder vorwärtsbewegt.

Bei einem Gemisch von NaCl und LiCl wurde z. B. nachstehender Zusammenhang zwischen der Vorwärtsbewegung des Handrades und des reflektierten Lichtstreifchens beobachtet:

Teilstriche des Handrades	Teilstriche des Meßstabes	Teilstriche des Handrades	Teilstriche des Meßstabes
12.00	9.42	14.40	14.42
12.20	9.42	14.60	15.02
12.40	9.42	14.80	15.90
12.60	9.50	15.00	16.80
12.80	9.82	15.20	17.23
13.00	10.62	15.40	17.35
13.20	12.00	15.60	17.35
13.40	13.23	15.80	17.37
13.60	13.90	16.00	17.40
13.80	14.15	16.20	17.70
14.00	14.20	16.40	18.25
14.20	14.20	16.60	18.50

Der Spannungsunterschied beträgt zwischen je 2 Teilstrichen 20 Millivolts.

Die Einteilung des Meßstabes ist in Centimetern ausgedrückt, doch hat der absolute Wert der Meßeinheiten keine Bedeutung für die Bestimmung, da sowohl bei der Bestimmung der zu untersuchenden Lösung, wie bei der Bestimmung der Meßlösung, immer dieselben Einheiten zur Anwendung kommen und man stets relative Unterschiede vergleicht.

Bei Betrachtung der obigen Tabelle finden wir drei kritische Punkte. Der erste Punkt befindet sich bei den Teilstrichen 12.00—12.40-, der zweite bei den Teilstrichen 14.00—14.20-, der dritte aber bei den Teilstrichen 15.40—15.60. Die Resultate der Bestimmung sind — trotzdem wir einen der schwierigsten Fälle — die Bestimmung von zwei Alkalien nebeneinander — vor uns haben, vollkommen eindeutig. Die erste Welle — diejenige des Chlornatriums — befindet sich zwischen den Teilstrichen 12.00 und 14.00, die zweite Welle aber — diejenige des Chlorlithiums — zwischen den Teilstrichen 14.00 und 15.60. Man berechnet die Größe der Wellen durch einfache Subtraktion und vergleicht die erhaltenen Zahlenwerte mit den entsprechenden Werten einer gleichzeitig und unter genau denselben Verhältnissen bestimmten, möglichst ähnlich zusammengesetzten Meßlösung. Der Gehalt der unbekanntenen Lösung wird auf Grund der Verhältniszahlen berechnet. Steht eine Rechenmaschine zur Verfügung, so erfordert die Berechnung — zwei einfache Manipulationen — bloß einige Se-

kunden. Wäre eine Rechenmaschine nicht vorhanden, so kann man sich in sehr vielen Fällen entsprechende Tabellen anfertigen. Die Anwendung von Tabellen ist besonders dann angezeigt, wenn die betreffenden Untersuchungen oft durchzuführen sind.

Hat man in der Handhabung der Methode bereits eine gewisse Übung erlangt, so weiß man bereits im voraus, bei welchen Spannungswerten, d. h. bei welchen Handrad-Teilstrichen die Welle des Natriums und bei welchen Teilstrichen die Welle des Lithiums gesucht werden muß. Man geht garnicht mehr der aus obigen Tabelle ersichtlichen „Leiter“ entlang, sondern dreht das Handrad sofort auf die — bereits aus den vorhergehenden Bestimmungen bekannten — Stellen der Potentiometerwalze, dreht das Handrad etwas vorwärts, dann wieder etwas zurück beobachtet eine Zeit lang die Ausschläge und notiert dann die genaue Lage des reflektierten Lichtstreifchens.

Die Bestimmung des Anfangs- und Endpunktes der Welle war im obigen Beispiel verhältnismäßig leicht, da das reflektierte Lichtstreifchen längere Zeit hindurch an ein-und-derselben Stelle des Meßstabes halten blieb. In den meisten Fällen bleibt aber das Lichtstreifchen nie stehen und nur eine mehr oder weniger bemerkbare Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit zeigt die Endpunkte der Welle an. Solche Fälle kommen besonders häufig bei Spurenanalysen vor und überhaupt dann, wenn die zu bestimmende Substanz in verhältnismäßig sehr geringer Menge vorhanden ist. Man muß bei der Bestimmung stets größere Empfindlichkeiten anwenden und in solchen Fällen ist die Wanderung des Lichtstreifchens beinahe immer eine stetige.

Nachstehend sei die Untersuchung einer Lösung wiedergegeben, welche nur kleine Mengen von NaCl und LiCl enthielt:

Teilstriche des Handrades	Teilstriche des Meßstabes	Teilstriche des Handrades	Teilstriche des Meßstabes
12.00	9.39	14.40	12.90
12.20	9.42	14.60	13.08
12.40	9.43	14.80	13.40
12.60	9.44	15.00	13.53
12.80	9.70	15.20	13.56
13.00	10.32	15.40	13.57
13.20	11.20	15.60	13.59
13.40	12.10	15.80	13.67
13.60	12.70	16.00	13.90
13.80	12.85	16.20	14.30
14.00	12.86	16.40	15.30
14.20	12.87	16.60	17.30

Wie aus obigem Beispiel ersichtlich, blieb das reflektierte Lichtstreifen während der ganzen Zeit der Beobachtung kein einziges Mal vollkommen ruhig stehen, sondern blieb in stetiger Bewegung und nur die stellenweise Verlangsamung dieser Bewegung zeigt die Endpunkte der Wellen an.

Merkliche Verminderung der Bewegungsgeschwindigkeit finden wir an drei Stellen des Meßstabes, u. zw.

1. zwischen den Teilstrichen 12.20 und 12.60,
2. zwischen den Teilstrichen 13.80 und 14.20 und endlich,
3. zwischen den Teilstrichen 15.20 und 15.60.

Der erste „Ruhepunkt“ zeigt den Beginn der Natriumwelle, der zweite den Endpunkt der Natriumwelle und zugleich Anfangspunkt der Lithiumwelle, der dritte aber den Endpunkt der Lithiumwelle an. Vor der Natriumwelle konnte kein einziger Ruhepunkt festgestellt werden. Nach der Lithiumwelle begann ein rasch zunehmender Anstieg, der sog. „Endanstieg“.

Es fragt sich nun, welche Stellen des Meßstabes als Wellen-Endpunkte betrachtet werden sollen? Die Antwort kann nur lauten: diejenigen Punkte bzw. diejenigen Stellen, bei welchen das reflektierte Streifen *die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit* besitzt. Eine jede Welle liegt also zwischen Punkten, welche durch die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit des reflektierten Lichtstrahles charakterisiert werden.

Wenn man die obige Zusammenstellung überblickt, so sieht man sofort, daß bei den, als „Wellen-Endpunkt“ bezeichneten Stellen das reflektierte Lichtstreifen bei der jedesmaligen Zunahme der Spannung um 20—20 Millivolt bloß um den hundertsten Teil eines Centimeters, also bloß um 0.1 mm vorrückte, während an anderen Stellen die jedesmalige Vorrückung 2—200 Teilstriche betrug. Die Bestimmung der Wellengröße nach dem Prinzip der „gleichen Geschwindigkeiten“ ist unter allen Verhältnissen durchführbar.

Die Bestimmungen lassen sich nach der neuen Methode bedeutend rascher durchführen, als nach den bekannten, registrierenden Methoden, da die Entwicklung des Bildes, das Auswaschen der Chemikalien, das Trocknen, das Aufziehen des Bildes und die graphische Auswertung vollkommen entfällt. Da die letzteren Manipulationen im Durchschnitt mindestens fünfmal so lange dauern, als die Aufnahme des Polarogrammes, bedeutet der Fortfall dieser Arbeiten eine ganz bedeutende Verkürzung der Bestimmungen.

Im Gegensatz zur „Polarographie“ kann das neue Verfahren als „Polarometrie“ bezeichnet werden.

Der gänzliche Wegfall der motorischen und registrierenden Vorrichtung und die unmittelbare Ablesung der polarometrischen Welle bedeutet nicht nur wesentliche Vereinfachungen in der Apparatur selbst, sondern zugleich sehr bedeutende Ersparnisse an Material.

Bei dem neuen Verfahren fällt natürlich das Polarogramm als „Analysenbeleg“ ebenfalls fort und obzwar dieser Umstand in vielen Fällen als ein schmerzlicher Mangel empfunden werden könnte, wird hiedurch die Genauigkeit und Verlässlichkeit der Analyse nicht im mindesten beeinflusst. Die Bestimmungen können nämlich auf eine so einfache Weise und so rasch ausgeführt werden, daß man die Größe einer Welle sozusagen binnen Sekunden kontrollieren kann. Die Potentiometerwalze läßt sich mit Hilfe des Handrades sehr leicht bewegen und man kann — besonders bei kleineren Wellen — sofort eine zweite Ablesung vornehmen.

Zwischen den Ablesungen der beiden Wellen-Endpunkte verläuft so wenig Zeit, daß inzwischen in der Elektrolysenflüssigkeit keine Änderungen eintreten können. Dieser Umstand bietet bei einer großen Zahl der Bestimmungen nicht unbedeutende Vorteile, da viele Elektrolysenflüssigkeiten nicht reaktionsfrei sind.

Soll eine empfindlichere Bestimmung besonders rasch ausgeführt werden, so stellt man die Potentiometerwalze schon vor der Bestimmung auf die, für die betreffende Substanz charakteristische Spannung ein, stellt das mit Quecksilber gefüllte Elektrolysengefäß auf die Anodenfeder des Apparates, pipettiert die Lösungen in das Gefäß, schaltet den Strom ein und liest die beiden Endpunkte unverzüglich ab. Bei einiger Übung verlaufen zwischen dem Einbringen der Lösung in das Gefäß und der Ablesung der beiden Wellen-Endpunkte nur wenige Sekunden.

Das rasche Arbeiten wird dadurch ermöglicht, daß man eine jede Substanz einem genauen Studium unterwirft. Sowohl die Lage, wie die Gestalt der Welle werden genau bestimmt und die erhaltenen Zahlenwerte in einem besonderen Hefte gesammelt.

Bei der Ausführung der „Wellenanalyse“ ist es von Vorteil, möglichst viele Punkte zu bestimmen, weshalb man die Lage des reflektierten Lichtstreifchens möglichst von 10 zu 10 Millivolt aufnimmt. Wenn man die erhaltenen Werte auf ein Koordinatensystem aufträgt und sie verbindet, so erhält man ein sehr genaues Bild über den Charakter der Welle. Dieses wellenanalytische

Bild ist viel wertvoller, als ein gewöhnliches Polarogramm, da man aus dem Bilde nicht nur die allgemeine Gestalt der Welle ersieht, sondern das Verhältnis der einzelnen Wellenteile und der einzelnen Punkte der Welle mit großer Genauigkeit, zahlenmäßig ausdrücken kann. Dieses Verhältnis der verschiedenen Wellenteile bzw. Wellenpunkte ist für die fragliche Konzentration der Substanz charakteristisch. Der Spannungsintervall derjenigen Wellenpunkte, bei welchen das reflektierte Lichtstreifen dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, ist bei gleichen Konzentrationen ein- und derselben Substanz zwischen verhältnismäßig sehr engen Grenzen konstant. Für Vergleichszwecke wählt man diejenigen Punkte der Welle aus, welche bei wiederholten, in verschiedenen Zeitpunkten ausgeführten Bestimmungen die kleinsten Abweichungen zeigen. Man muß diese Punkte in denjenigen Teilen der Welle suchen, wo die Wanderungsgeschwindigkeit am geringsten ist.

Ist in der Lösung nur eine einzige Substanz vorhanden, so fällt es gewöhnlich nicht schwer, die richtigen Punkte zu erfassen, da jede ausgeprägte Welle vor- und nach dem Wellenanstieg mehr oder weniger verflacht. Wählt man die Punkte so aus, daß sie sich genügend weit vor- und genügend weit nach dem Anstieg befinden, so wird das Spannungsverhältnis der beiden Punkte durch kleinere Schwankungen in der Zusammensetzung des Elektrolyts und durch kleinere Veränderungen in den mechanischen und physikalischen Verhältnissen nur unmerklich beeinflusst.

Das Spannungsverhältnis dieser „besten Stützpunkte“ ändert sich aber sofort, wenn in der Konzentration der betreffenden Substanz Änderungen eintreten, weshalb man nach dem neuen Verfahren nur dann verlässliche Werte erhält, wenn möglichst viele Vergleichslösungen — im Folgenden „Meßlösung“ genannt — zur Verfügung stehen. Man soll stets für alle, im Laboratorium laufend zur Untersuchung gelangende Substanzen Meßlösungen bereit halten und zwar in solchen Konzentrationen, wie sie im Laboratorium vorzukommen pflegen. Da im allgemeinen ein jedes Laboratorium nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Substanzen untersucht, bedeutet die Vorbereitung dieser Lösungen keine besonders große Arbeit. Die Einarbeitung in eine neue Methode erfordert immer gewisse Vorbereitungs-Manipulationen und auch bei den bekannten polarographischen Bestimmungen wird man genötigt sein, eine größere Zahl von Meßlösungen herzustellen, so daß es sich nur um eine gewisse Mehrarbeit handelt, welche sich aber in der weiteren Folge äußerst lohnend erweist.

Die Zahl der erforderlichen Meßlösungen wird auch dadurch

ermäßigt, daß die laufend zur Untersuchung gelangenden Substanzen in den weitaus meisten Laboratorien zwischen ziemlich engen Konzentrationsgrenzen zur Untersuchung gelangen. So variieren z. B. die Bestandteile ein- und derselben Substanz, wie z. B. die Bergwerksprodukte eines Bergwerkes, zwischen ganz bestimmten Grenzen und das Kontrolllaboratorium des Bergwerkes wird sich bloß mit einer verhältnismäßig sehr kleinen Zahl von Meßlösungen versehen müssen.

Auch wird man in einem modernen Laboratorium ein- und dieselbe Methode nicht für alle in Frage kommenden Untersuchungen verwenden, sondern für jede Substanz die einfachste und nächstliegende Methode in Anwendung bringen.

So wird man z. B. im Laboratorium eines geologischen Instituts für die Zwecke der Spurenanalyse — besonders, wenn es sich um äußerst kleine Substanzmengen handelt, wie z. B. beim Nachweis von Rubidium, Caesium, seltene Erden, etc., etc., — die spektrographischen Methoden in Anwendung bringen, bei der Bestimmung des Lithiums, Strontiums, Bariums und der Schwermetallionen den Polarographen verwenden, diejenigen Bestandteile aber, welche einfach und bequem auf kolorimetrischem Wege bestimmt werden können, selbstverständlich mit Hilfe eines guten Photometers feststellen. Man wird also die Zahl der zu bestimmenden Substanzen bereits aus Zweckmäßigkeitsgründen für die einzelnen Methoden bzw. für die einzelnen Apparate nicht zu hoch bemessen, infolge dessen auch die Anzahl der erforderlichen Meßflüssigkeiten eine entsprechend kleinere wird.

Man darf endlich nicht vergessen, daß sich die Polarometrie in erster Linie für die Bestimmung von kleineren Substanzmengen eignet und daß die zu bestimmende Substanzmenge in den weitaus meisten Fällen nur wenige Milligramme beträgt. Die Bestimmungen müssen sich also nach diesem „Mikrocharakter“ der Polarometrie richten und man wird bei der Bestimmung von Bestandteilen, welche in größerer Menge vorhanden sind, kleinere Einwaagen bzw. verdünntere Lösungen herstellen müssen.

Man muß natürlich bei jedem Bestandteil genau erwägen, ob die polarometrische Methode im gegebenen Falle überhaupt anwendbar ist. Will man nämlich solche Bestandteile bestimmen, welche in größeren Mengen vorhanden sind, d. h. in der zu untersuchenden Substanz größere Prozentsätze bilden, so wird man entsprechend größere Verdünnungen anwenden müssen und läuft dabei Gefahr, daß die Resultate — eben infolge der größeren Verdünnung — ungenau ausfallen. Sind nämlich bei der Um-

rechnung der Analysenergebnisse auf die Einwage die Multiplikations-Faktoren zu groß, so werden etwaige Fehler ver Hundertfacht, ja vertausendfacht und bereits kleinere Abweichungen — welche bei kleineren Verdünnungen noch überhaupt keine Fehler verursachen — können bei größeren Verdünnungen die Resultate unbrauchbar gestalten.

Das Verfahren eignet sich also in erster Linie für die Bestimmung von kleineren Substanzmengen und man soll größere Substanzmengen eigentlich nur dann polarometrisch bestimmen, wenn man für die betreffende Substanz keine andere einfache Methode findet. Die neue Methode bildet jedenfalls auch in dieser Richtung einen sehr bedeutenden Fortschritt, denn es gestattet die Durchführung der polarometrischen Bestimmung auch in solchen Fällen, wo das Verfahren infolge der größeren Substanzmenge oder der größeren Konzentration bei den bekannten polarographischen Verfahren sonst gänzlich versagt. Bestimmt man nämlich die Größe der Wellen mit Hilfe des Zehntelmillimeter-Glasmeßstabes, so können auch verhältnismäßig große Konzentrationen mit entsprechender Genauigkeit bestimmt werden, da man bei einiger Übung die Ablesung der Werte innerhalb eines Zehntelmillimeters trifft. Die Ablesung wird dadurch begünstigt, daß die Oscillation — eben infolge der höheren Materialkonzentration — stark gedämpft wird und deshalb keine wesentlichere Störung verursacht.

Die Polarometrie eignet sich vorzüglich für die *Kontrolllaboratorien* der verschiedensten organischen und anorganischen Betriebe. Der Polarometer dürfte heute wohl kaum mehr in modernen Betrieben fehlen, da die kleine Mehrarbeit, welche durch die Herstellung der verschiedenen Meßlösungen verursacht wird, sich vielfach bezahlt macht.

In allen Fällen, wo ein- und dieselbe Substanz Tag für Tag regelmäßig und zwischen engeren Konzentrationsgrenzen zur Bestimmung gelangt, können sowohl an Zeit, wie an Material sehr große Ersparnisse erzielt werden.

Bei Anwendung des Polarometers erfordert eigentlich nur die Herstellung der Materiallösung längere Arbeit, denn die Bestimmung selbst kann innerhalb einer Minute ausgeführt werden und es ist mir bereits mehrere Male gelungen, 30—40 Bestimmungen innerhalb einer Stunde auszuführen.

Auch in Versuchslaboratorien leistet der Apparat vorzügliche Dienste, da man z. B. seltener Bestandteile, welche nach den bekannten gravimetrischen Methoden nur mühsam und oft nur nach

wochenlanger Arbeit bestimmt werden können, oft innerhalb einer Stunde einfach und sicher feststellen kann.

Im chemischen Laboratorium unseres Institutes kommt der Polarometer hauptsächlich bei der Untersuchung der Gesteine, Erze und Mineralwässer in Anwendung.

Bei der Mineralwasser-Analyse leistet die Methode besonders zur Bestimmung des Lithium-, Barium- und Strontiumgehaltes vorzügliche Dienste.

Die Bestimmung des Lithiumgehaltes ist bekanntlich mit großen Schwierigkeiten verbunden. Das Lithium muß aus dem Gemisch der Alkalien durch Lösungsmittel herausgelöst werden. Für diese Extraktion stehen heute bereits sehr gute Verfahren zur Verfügung, doch es gehen auch bei den besten Methoden neben dem Lithium kleinere oder größere Mengen von Kalium und Natrium in Lösung. Zur Zeit wird der Butylalkohol als das beste Lösungsmittel der Lithiumsalze betrachtet. Das Gemisch von NaCl, KCl und LiCl wird scharf getrocknet und — nach einem, von L. Winkler angegebenen Verfahren in der Kälte, nach einem, von Groves angegebenen Verfahren aber in der Siedehitze — mit Butylalkohol behandelt. Wir haben beide Verfahren genau nachgeprüft und hiebei gefunden, daß — je nach den Mengenverhältnissen von NaCl + KCl einerseits und LiCl andererseits — neben dem Lithiumsalz auch kleinere oder größere Mengen der beiden anderen Salze in die butylalkoholische Lösung übergehen. L. Winkler gibt zwar für diese mitgelösten Alkalisalze Verbesserungswerte an, doch es fehlt dem Chemiker bei all diesen Verbesserungswerten die vollkommene Sicherheit bezüglich der wirklichen Zusammensetzung. Ich habe es wenigstens immer als äußerst störend und beunruhigend empfunden, wenn ich mich auf derartige Verbesserungszahlen verlassen mußte. Ich habe auch solche Fälle verzeichnen müssen, wo ich vollkommen im Unklaren war, ob Li überhaupt zugegen ist oder nicht. Namentlich, wenn die Menge der mitgelösten Na und Ka-Salze größer war, als die Menge des herausgelösten Li-Salzes, aber auch in allen anderen Fällen, in welchen die Menge des Lithiums im Verhältnis zu den beiden anderen Alkalisalzen klein war. Nimmt man etwa 1 Liter Mineralwasser zur Bestimmung des Li-Gehaltes und beträgt der Li-Gehalt bloß einige Hundertstel-Milligramme, so beträgt das Gewicht des zur Wägung gelangenden Li-Salzes — auch wenn man das Li in Form des Sulfats bestimmt — bloß einige Zehntel-Milligramme und man weiß wahrlich nicht, ob man die nach Abzug des Verbesse-

rungswertes zurückbleibende Gewichtszunahme als Li betrachten darf, oder nicht.

Derartige chemische Probleme nehmen von Tag zu Tag zu, seitdem es sich herausgestellt hat, daß manche Substanzen bereits in sehr kleinen Mengen tiefgehende Veränderungen im Lebensprozeß hervorrufen können und seitdem die Balneologie immer wachsende Ansprüche an die Chemiker stellt.

Ich habe die butylalkoholische Extraktionsmethode zur Bestimmung des Lithiumgehaltes der Heilquellen anläßlich der Untersuchung der hauptstädtischen Sankt-Stephans-Quelle überprüft und nach dreiwöchentlicher Arbeit praktisch negative Resultate erhalten. Nach Abzug des Verbesserungswertes erhielt ich stets Gewichte, welche bereits innerhalb der Wägungsfehler einer modernen analytischen Waage zu stehen kamen.

Hierauf habe ich den Lithiumgehalt polarometrisch bestimmt und die Menge des Lithiums im Mineralwasser mit einwandfreien Messungen zu 0.004 g Li im Liter gefunden. Das Budapest-Hauptstädtische Chemische Institut hat meine Resultate spektrographisch kontrolliert und hiebei genau dieselbe Zahl gefunden.

Lithium kann nämlich polarometrisch auch neben Natrium und Kalium sehr gut bestimmt werden, nur darf die Menge des Natriums und Kaliums um nicht mehr als etwa das Zwanzigfache diejenige des Lithiums übersteigen, da sonst die Lithiumwelle ganz aus dem Gesichtskreise des Polarometers herausgedrängt wird und nicht mehr verläßlich abgelesen werden kann. Liegt nämlich das Lithiumsalz im Gemisch mit Natrium- und Kaliumsalzen vor, so erscheint auf der Meßleiste bzw. am Glasmeßstab zuerst die kombinierte K-Na-Welle und erst nach der Verflachung dieser kombinierten Alkaliwelle wird die Lithiumwelle sichtbar. Da sich der Raumbedarf einer Welle nach der jeweiligen Menge des zu bestimmenden Elektrolyts richtet, so haben größere Alkalimengen entsprechend größeren Raumbedarf: die Welle beginnt früher und endet später und auf einer großen Alkaliwelle sitzt eine kleine Lithiumwelle. Geht der K + Na-Gehalt einer Lösung über ein ganz gewisses, auch zahlenmäßig leicht berechenbares Maß — wie oben bereits erwähnt, über etwa das Zwanzigfache des jeweiligen Lithiumgehaltes — hinaus, so erdrückt die kombinierte Alkaliwelle diejenige des Lithiums.

Nähere Daten über die polarometrische Bestimmung des Lithiums werden in einem späteren, speziellen Kapitel folgen.

Als ein weiteres, ebenfalls sehr dankbares Feld für die Anwendung der Polarometrie erwies sich die Bestimmung des Stron-

tiums und Bariums neben einander in Mineralwässern bzw. in Erzen und Gesteinen.

Barium wird in Erzen und Gesteinen gewöhnlich vom Calcium und Strontium gesondert bestimmt. Man kann diese Bestimmung zweckmäßig mit derjenigen des Mangans, sowie mit derjenigen des Schwefels, etc., verbinden. Man kann im allgemeinen sagen, daß das Bariumsulfat in allen Fällen, wo das Erz oder das Gestein mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und mit Schwefelsäure abgebraucht wurde, im unlöslichen Rückstand enthalten ist und nach einer Sodaschmelze leicht in reiner Form abgeschieden werden kann. Das Barium wird also in der Erzuntersuchung und in der Gesteinsanalyse in den seltensten Fällen mit Calcium und Strontium zusammen bestimmt.

Demgegenüber gelangt das Barium in der Mineralwasseranalyse stets im Gemisch mit Calcium und Strontium zur Abscheidung und wird von den letzteren Elementen durch ziemlich langwierige Extraktionen getrennt.

Die gemeinsame Fällung des Bariums, Strontiums und Calciums erfolgt aus dem Filtrat der III. Metallgruppe durch Ammoniumoxalat, wobei aber ein Teil des Bariums — infolge der teilweisen Löslichkeit des Bariumoxalats — verloren geht. Dieser Verlust ist in der Mehrzahl der Fälle verhältnismäßig klein, da die meisten Mineralwässer infolge ihres Sulfatgehaltes nur geringe Mengen von Bariumsalzen enthalten. Bei sulfatarmen und bariumreicheren Quellen kann aber dieser Verlust bereits mehrere Prozente des relativen Bariumgehaltes ausmachen.

Das Gemisch der Oxalate wird durch heiße, verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht, mit Salpetersäure abgeraucht und das scharf getrocknete Gemisch der Nitrats mit solchen Lösungsmitteln behandelt, welche hauptsächlich die Calciumsalze lösen und das Strontiumnitrat bzw. das Bariumnitrat kaum angreifen. Wir kennen zur Zeit zwei derartige Lösungsmittel, nämlich den Butylalkohol (bzw. Aethylalkohol) und die konzentrierte Salpetersäure. Der Extraktionsrückstand besteht lediglich aus dem Gemisch von Strontiumnitrat und Bariumnitrat.

Die Trennung des Strontiums und Bariums erfolgt durch die Überführung der Nitrats in die Bromide und erneute Behandlung des Bromid-Gemisches mit Butylalkohol, wobei das Strontiumbromid in Lösung geht und Bariumbromid zurückbleibt.

Die Bestimmung des Bariums in den Mineralwässern erfolgt also über drei verschiedene Phasen — Bariumoxalat, Bariumnitrat und Bariumbromid — und kann demgemäß auch bei der größten

Sorgfalt nicht ohne gewisse Materialverluste ausgeführt werden. Die Richtigkeit meiner Auffassung wird schon dadurch bestätigt, daß die betreffenden Autoren sowohl bei der Behandlung der Nitrate, wie bei der Behandlung der Bromide entsprechende Verbesserungswerte in Vorschlag bringen.

Ich war in allen Fällen, wo die chemische Trennung mehrere Extraktionsphasen — mit ebensovielen Fehlerquellen — erforderte, stets bemüht, die chemischen Trennungsvorgänge durch physikalische zu ersetzen und diese Bestrebungen hat auch im Falle des Strontiums und Bariums entsprechende Erfolge gezeitigt.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Strontium- und Bariumgehalt der Mineralwässer in allen Fällen ohne vorhergehende Trennung, leicht und elegant bestimmt werden kann, falls man das Calcium vorher — wenigstens teilweise — entfernt. Die Verhältnisse liegen hier etwas günstiger, als im Falle des Lithiums, wo die Störwelle des Kaliums und Natriums vor derjenigen des Lithiums auftrat, doch bedeuten größere Mengen von Calcium auch im Falle des Strontiums und Bariums recht große Schwierigkeiten, obzwar in diesem Falle die Störwelle des Calciums nach den Wellen des Strontiums und Bariums auftritt.

Professor Heyrovsky macht in seiner Abhandlung über Polarographie (S. „Physikalische Methoden der analytischen Chemie“, herausgegeben von W. Böttger, II. Teil, Seite 300 und 301) zur Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums nachstehende Bemerkungen:

„In der Gruppe der alkalischen Erden lassen sich Barium und Strontium auch in Anwesenheit von Calcium nebeneinander gut bestimmen. Es darf aber nicht das „edelste“ aller dieser Bestandteile, d. h. das Barium, in einem größeren, als 20fachem Überschuß über einen der unedleren in der Lösung vorhanden sein. Da sich bei der Abscheidung von Calcium und teilweise auch von Strontium aus neutralen Lösungen Wasserstoff bildet, wodurch die für den Diffusionsstrom charakteristische Kurvenform gestört wird, muß zu deren Bestimmung die Lösung immer alkalisch gemacht werden. Die einzigen Reagenzien, die hier angewendet werden können, sind quaternäre Basen, das Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxyd, u. zw. in einer Konzentration zwischen 0.01 und 0.1 n. In diesen Lösungen wird die Anwesenheit der Ionen der alkalischen Erden durch getrennte und gut meßbare Stufen gekennzeichnet; die störende Wirkung des Magnesiums kommt in der alkalischen Lösung nicht in Betracht.“

Nach obigen Angaben würde also einzig und allein die Gegenwart von größeren Ba-Mengen auf die Bestimmung des Strontiums und Calciums störend einwirken. Nachdem aber in den Mineralwässern nur die Calciumsalze in größeren Mengen vorhanden sind, die Strontium- und Bariumsalze aber in verhältnismäßig sehr kleinen Mengen vorkommen, ist eigentlich zur gleichzeitigen Bestimmung der 3 Erdalkalimetalle kein störender Grund vorhanden.

Trotzdem konnten wir in der Gegenwart von größeren Ca-Mengen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielen. Große Ca-Mengen haben großen Raumbedarf und erdrücken die verhältnismäßig kleinen Ba- und Sr-Wellen. Besonders die Strontium-Welle ist nicht genügend scharf von der Calcium-Welle abgegrenzt, da die Strontium-Welle bereits bei kleinen Ca-Mengen die Eigenschaft besitzt, ohne ausgesprochene Abstufung in die Ca-Welle zu verschmelzen.

Ich habe eindeutig feststellen können, daß man nur dann zufriedenstellende Sr-Resultate erwarten darf, wenn die Menge des Calciums diejenige des Strontiums nicht um Vieles überwiegt.

Ich habe gleichzeitig gefunden, daß die Entfernung des Calciums leicht und vollkommen mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure vorgenommen werden kann. Die Trennung ist eine so weitgehende, daß man nach dieser Behandlung höchstens Spuren von Ca im ungelöst zurückgebliebenen Rückstand feststellen kann. Die darauffolgende polarometrische Bestimmung liefert tadellose Werte und es ist überhaupt nicht notwendig, Verbesserungswerte anzuwenden. Sowohl das Barium, wie das Strontium gibt gut ausmeßbare Stufen und beide Endpunkte der Wellen können mit großer Genauigkeit abgelesen werden. Die diesbezüglichen Polarogramme werde ich im Spezialkapitel über Strontium und Barium publizieren.

In der III. Metallgruppe habe ich die polarometrischen Bestimmungen nur auf Co, Ni, Cr und Zn ausgedehnt, da die Bestimmung dieser Metalle nach den üblichen gravimetrischen Verfahren mit teilweise sehr großen Schwierigkeiten verbunden ist. Besonders die Bestimmung des Cobalts ging sehr glatt.

Die polarometrische Durcharbeitung der II. Metallgruppe mußte etwas verschoben werden, da die hierher gehörenden Metalle teilweise sehr großen Raumbedarf besitzen und die Vorteile der Polarometrie — große Genauigkeit auch bei höheren Konzentrationen und rasche Bestimmung der Endpunkte der Wel-

len — bei den bisherigen Untersuchungen nicht genügend scharf zum Ausdruck kamen.

Der praktische Erfolg der polarometrischen Bestimmungen hängt in erster Linie von der Gründlichkeit der Wellenanalyse und der Zahl bzw. Zusammenstellung der Meßlösungen ab. Hat man die charakteristischen Wellengestalten der einzelnen Elemente genau durchstudiert und ist man im Besitze einer entsprechenden Anzahl von wohldefinierten Meßlösungen, so ist alle Aussicht auf vollkommen zufriedenstellende Analysenergebnisse gegeben. Bei genügender Kenntnis der charakteristischen Wellenpunkte wird man die besten Stützpunkte für die praktischen Bestimmungen leicht berechnen können.

Zunächst will ich den wichtigsten Teil der Vorbereitungsarbeit, d. h. die praktische Wellenanalyse an Hand eines Diagrammes etwas näher beschreiben.

Da eine Wellenanalyse längere Zeit in Anspruch nimmt und unterdessen das Wellenbild infolge der verschiedenen chemischen, physikalischen und rein mechanischen Veränderungen leicht verzerrt werden kann, versieht man den Glasmaßstab mit einer einfachen, lediglich aus einer Mikrometerschraube bestehenden „Einstellvorrichtung“ und kontrolliert von Zeit zu Zeit einen ausgewählten Punkt der Welle bezüglich der Beständigkeit der Koordinaten.

Die Nachstehende Abbildung 2. versinnlicht eine sog. „Wellenaufnahme“:

Die Abbildung veranschaulicht die synthetische Welle einer konzentrierteren Bleilösung. Auf die Abscisse des Koordinatensystems wurde die ständig zunehmende Spannung, auf die Ordinate aber die Centimetreinteilung des Glasmaßstabes aufgetragen. Die Genauigkeit und Feinheit der Ablesungsvorrichtung kann leider nicht genügend naturgetreu wiedergeben werden, da sonst die Ordinate des Systems zu lang ausgefallen wäre. Unter dem Fernrohre erscheinen die Zehntelmillimeter-Teilstriche des Glasmaßstabes nahezu so groß, als die Millimeter-Teilstriche der wiedergegebenen Abbildung.

Die mit einem kleinen Ring bezeichneten Wellenpunkte wurden mit etwa derselben Geschwindigkeit aufgenommen, mit welcher ich die normalen, quantitativen Bestimmungen durchzuführen pflege. Die Lage dieser wichtigsten Wellenstützpunkte wurde etwa 3—4mal nachgeprüft und durch eine größere Zahl von vergleichenden Untersuchungen endgültig festgesetzt. Die mit ein-

fachen Punkten bezeichneten Stellen wurden durch Interpolation berechnet.

Die Galvanometer-Empfindlichkeit wurde bei der Bestimmung auf 1,500 eingestellt und man sieht, wie ruhig und äußerst regelmäßig die Welle bei dieser Empfindlichkeit verläuft. Die Oscillationen wurden auf ein so kleines Maß herabgedrückt, daß die Ablesung mühelos mit einer Genauigkeit von Einzehntel-Millimeter erfolgen konnte.

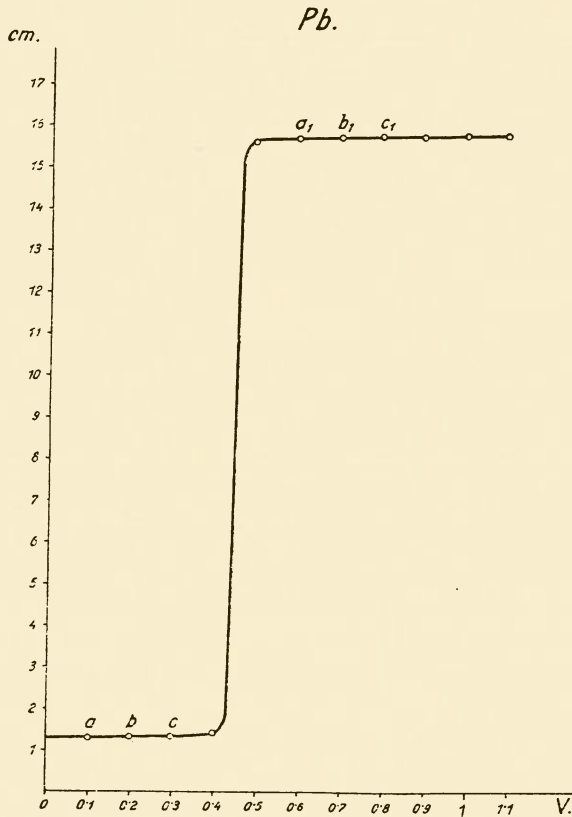


Abb. 2.

Vor der Wellenaufnahme wurde die Apparatur gewissenhaft auf die Güte der Metallkontakte geprüft und bei Verwendung einer bekannten Lösungs-Serie auf Konzentrations-Proportionalität untersucht. Zu diesem Zwecke fügt man zu einer Grundlösung (genau einpipettieren!) 4 bis 5mal je 2 ccm einer bekannten Metalllösung mit einwandfreier Wellengestalt und trägt die erhaltenen Wellenhöhen auf die Ordinate-, die zunehmenden

Konzentrationen aber auf die Abscisse eines Koordinatensystems. Fallen die erhaltenen Punkte in eine gerade Linie, so ist man sicher, daß die Apparatur anstandslos arbeitet.

Nun schaltet man die zu untersuchende Lösung in das System ein und dreht die Potentiometer-Walze ziemlich rasch durch den kritischen Spannungs-Abschnitt, um die ungefähre Lage der Welle festzustellen. Man beobachtet den Weg des rasch wandernden Lichtstreifchens und sieht sofort, welche Wellengestalt man erwarten darf. Zeigt die Welle steilen Stromanstieg und stark abgeflachte Diffusionsströme, so ist die Lösung für polarometrische Bestimmungen vorzüglich geeignet und man wird sogar ohne besondere Übung vorzügliche Resultate erzielen können.

Ist der Übergang der Diffusionsströme in den Stromanstieg keine genügend scharfe oder findet man an keiner Stelle des kritischen Spannungs-Abschnittes ausgesprochene Stromanstiege, so erfordert die Bestimmung nicht nur eine genaue Kenntnis aller chemischer und physikalischer Einzelheiten, sondern auch gewisse Übung in der Durchführung der Bestimmungen und Beurteilung der Resultate. Man wird im letzteren Falle mehrere gewissenhafte Wellenanalysen durchführen müssen, um die charakteristischen Wellenpunkte erfassen zu können. Bei den ersten Wellenaufnahmen steigert man die Spannung zweckmäßig von 20 zu 20 Millivolt und bestimmt die jedesmalige, genaue Lage des wandernden Lichtstreifchens.

Die in Abbildung 2. wiedergebene Wellenanalyse lieferte nachstehende Verhältniszahlen:

Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt
1.30	0	15.69	0.52
1.30	0.02	15.70	0.54
1.30	0.04	15.70	0.56
1.30	0.06	15.70	0.58
1.30	0.08	15.70	0.6
1.30	0.1	15.70	0.62
0.31	0.12	15.70	0.64
1.31	0.14	15.70	0.66
1.32	0.16	15.70	0.68
1.33	0.18	15.70	0.7
1.34	0.2	15.70	0.72
1.34	0.22	15.70	0.74
1.34	0.24	15.71	0.76

Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt
1.35	0.26	15.71	0.78
1.35	0.28	15.71	0.8
1.35	0.3	15.71	0.82
1.35	0.32	15.71	0.84
1.36	0.34	15.72	0.86
1.37	0.36	15.72	0.88
1.38	0.38	15.72	0.9
1.43	0.4	15.72	0.92
1.59	0.42	15.72	0.94
5.00	0.44	15.73	0.96
12.00	0.46	15.73	0.98
15.45	0.48	15.73	1.0
15.60	0.5		

Der Stromanstieg fällt zwischen die Spannungswerte 0.4 und 0.5 Volt und das Halbwellenpotential beträgt demnach rund 0.5 Volt. Diese Zahl ist, wie bekannt, für die Bleiwelle charakteristisch. Professor Heyrovsky gibt zwar in seinem oben zitierten Werke, auf Seite 294, für Blei 0.46 V als Potential der halben Stufe an, doch sind derartige kleinere Verschiebungen bei den Werten des Halbwellenpotentials sehr leicht möglich, unsomewhat als man bei quantitativen Untersuchungen keinen besonderen Wert auf die genaue Einstellung des Ruhepotentials, etc. legt.

Wie man aus den mitgeteilten Verhältniszahlen sieht, ist der Anstieg der Diffusionsströme ein äußerst kleiner. Die Welle verläuft zwischen den Potentialwerten 0—0.4 und 0.5—1.0 V praktisch parallel zur Abscissenachse und man bekommt für die zu berechnende Wellengröße praktisch dieselben Werte, ob man der Berechnung die Wellenpunkte c und a_1 oder die Punkte b und b_1 zu Grunde legt.

Desto steiler verläuft der Stromanstieg zwischen den Potentialwerten 0.4 und 0.5 V. Er bildet mit den Diffusionsströmen Winkel von nahezu 90° und läuft beinahe parallel zur Ordinatenachse.

Die Bestimmung der Wellengröße ist bei derartigen Wellen sehr einfach und kann polarometrisch äußerst rasch ausgeführt werden. Man stellt die Potentiometerwalze auf den Potentialwert 0.5 V ein, liest die Lage des Lichtstreifchens mit möglichster Sorgfalt ab, stellt dann die Walze auf den Potentialwert 0.6 ein, liest ebenfalls ab und erhält durch einfache Subtraktion die Größe der

Welle unmittelbar in Centimetern mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mm.

Nun sucht man aus dem Vorrat der Meßlösungen diejenige Lösung heraus, welche in Bezug auf chemische Zusammensetzung und Wellengröße am nächsten zur untersuchenden steht, bestimmt die Wellengröße zwischen genau denselben Potentialwerten und erhält auf diese Weise eine sehr verlässliche Basis zur Berechnung der unbekanntes Wellengröße.

Die beiden Bestimmungen sollen so rasch als möglich ausgeführt werden, um alle störenden Einflüsse der Temperatur und der Zeit auszuschalten. Bei einiger Übung nimmt je eine Bestimmung höchstens eine Minute in Anspruch und wenn man die erforderlichen Grundlösungen nebst Pipetten stets zur Hand hat, nimmt auch die Vorbereitung der Meßlösung nur einige Augenblicke in Anspruch. Jedenfalls ist der Zeitraum zwischen den beiden Bestimmungen so klein, daß die störenden Einflüsse nicht zur Geltung kommen können.

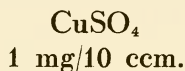
Die obige Ausführungsform der Bestimmung halte ich für die weitaus verlässlichste. Sie liefert stets tadellose Werte und ich konnte bis jetzt in keinem einzigen Falle ein Versagen der Methode feststellen.

Je gründlicher die Wellenanalysen der einzelnen Substanzen durchgeführt werden und je gründlicher man das ganze Material einer jeden neuen Bestimmung durcharbeitet, desto rascher, einfacher und sicherer können die Einzelbestimmungen ausgeführt werden.

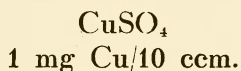
Viele Bestimmungen gelingen nicht sofort und manchmal erfordert ein einziges Element wochenlange Arbeit und viele Hunderte von Bestimmungen. Der Erfolg bleibt aber selten aus und man wird besonders bei Serienanalysen sehr große Ersparnisse an Zeit und Material verzeichnen können.

Um die Meßlösungen mit vollem Erfolg verwenden zu können, soll eine jede Vorratsflasche mit genauer Gebrauchsanweisung versehen werden. Zu diesem Zwecke sind die Zeiss'schen Vorratsflaschen mit angeätztem, großen Mattschild vorzüglich geeignet. Diese Mattschilde sind so groß, daß man alle erforderlichen und nützlichen Einzelheiten mit einem Tintenstift vermerken kann.

Man notiert zuerst mit gut sichtbaren, großen Zeichen die *chemische Formel* und *Konzentration* des gelösten Salzes. Die Konzentration gibt man zweckmäßig derart an, daß daraus sofort die zu je einer Untersuchung erforderlichen *Menge der Lösung* hervorgeht. Man schreibt z. B.



Falls man mit den Ionen rechnen will, so schreibt man:



Dann notiert man die sorgfältig bestimmte *Wellenlänge der Lösung* nebst der *Galvanometerempfindlichkeit*, bei welcher die angegebene Wellenlänge erhalten wurde. Es ist zweckmäßig, auch den *Potentialintervall* der Wellenaufnahme jedesmal anzugeben. Hiedurch erspart man sich sehr viel Zeit und Mühe, da man die Lage der Welle nicht erst durch das Hinauf- und Hinabdrehen der Potentiometerwalze feststellen muß. Es ist zweckmäßig, neben dem Potentialintervall auch die Länge der *verfügbaren Diffusionsstrom-Abschnitte* zu vermerken. Im Falle der in Abbildung 2. wiedergegebenen Welle könnte man z. B. die Potentialabschnitte 0—0.5 und 0.6—0.9 Volt angeben. Das will heißen, daß man bei der Wahl der Endpunkte der zu bestimmenden Welle infolge der günstigen Wellengestalt freie Wahl zwischen mehreren Punkten des bezeichneten Wellen- bzw. Potentialabschnittes hat. Man hätte eigentlich noch längere Potentialstrecken angeben können, doch soll man die Bestimmungen nicht zu nahe zum Wellenanstieg vornehmen, da die Wellengestalt eben in der Nähe des Stromanstieges den meisten Veränderungen ausgesetzt ist. Die Lage der Welle kann z. B. infolge einer geringen Änderung in der chemischen Zusammensetzung etwas verschoben werden. Die allgemeine Gestalt der Welle bleibt zwar erhalten, doch der steile Anstieg beginnt etwas früher oder später. Wenn man nun zu nahe an den Stromanstieg rückt, so kann man bereits in den Anstieg selbst hineinraten, wodurch die größten Fehler verursacht werden.

Ferner ist auch die Angabe der *Azidität* bzw. der *Basizität* sehr wichtig, da z. B. das Ruhepotential der Meßlösung in erster Linie von diesen Daten abhängt. Auf diese Eigenschaften der Meßlösung soll man bereits bei der Herstellung der zu bestimmenden Materiallösung achten. Beide Lösungen sollen womöglichst genau dieselbe Azidität bzw. Alkalität besitzen.

Man soll auch die zu verwendende *Grundlösung* genau bezeichnen. Z. B. heißt „20 ccm C“, daß man die fragliche Meßlösung im Gemisch mit der Grundlösung „C“ verwenden soll und zu je einer Bestimmung 20 ccm der Lösung „C“ nimmt.

Eine chemisch reine, wohldefinierte Meßlösung repräsentiert einen sehr hohen Wert für den Chemiker und ich pflege deshalb

von den öfters gebrauchten Meßlösungen stets größere Mengen — etwa 8—10 l — anzufertigen. Die Vorratsflaschen besitzen einen Rauminhalt von 2 l und werden in großen Glasschränken aufbewahrt. Der Glasschrank braucht nicht sehr tief zu sein, da ja die Vorratsflaschen nur in einer Reihe stehen dürfen. Wären mehrere Flaschen hinter einander gestellt, so könnte man die gesuchte Lösung nicht sofort finden. Wenn man aber die Vorratsflaschen mit ihren Mattschilden nach vorne gekehrt, nach stufenweise zunehmender Konzentration geordnet, in einer Reihe neben einander aufstellt, so kann man die gewünschte Flasche durch die Glastür des Schrankes leicht aussuchen und braucht nur jenen Schrank zu öffnen, in welchem sich die gesuchte Flasche befindet.

Die Schränke unseres Laboratoriums sind 2.5 m hoch, 2 m breit und 0.2 m tief. Sie sind im Arbeitsraum längs der Wand aufgestellt und die langen Reihen der vollkommen gleichen Vorratsflaschen machen mit ihren großen Mattschilden und mit den verschiedenartig gefärbten Flüssigkeiten einen sehr guten Eindruck. Die Einrichtungskosten sind leider nicht gering — eine 2-Literflasche kostet etwa 5 P — doch handelt es sich um eine einmalige Anschaffung. Die Glasstöpsel der Vorratsflaschen pflege ich mit einem hochviscosen Schmieröl gleichmäßig einzufetten, um jede Konzentrationsänderung der Meßflüssigkeit infolge Verdampfung auszuschließen. Das Schmiermittel kann nie in die Analyse gelangen, weil man sowohl die Grundlösung, wie die Meßlösung immer mit vollkommen reinen und trockenen Pipetten aushebt.

Wenn man ein- und dieselbe Meßlösung längere Zeit hindurch zur Berechnung der Analysenresultate heranzieht, so erhält man für die fragliche Meßlösung eine sehr große Anzahl von Wellenlängen-Bestimmungen. Hat man nun in den Vorratsschränken verlässliche Thermometer zur Hand und notiert man bei jeder Bestimmung die genaue Temperatur der Meßlösung (die Bestimmungen erfolgen so rasch, daß sich die Temperatur der Lösung während dieser Zeit nicht merklich ändern kann), so gewinnt man sehr interessante Daten bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Größe der Welle. Mit Hilfe dieser Daten lassen sich sehr genaue Umrechnungsfaktoren bestimmen und durch den Vergleich der verschiedenen Faktoren gewinnt man tiefen Einblick in die Kinetik dieser Veränderungen. Die diesbezüglichen Studien sind noch nicht abgeschlossen und können erst in einigen Monaten mitgeteilt werden. An dieser Stelle will ich nur so viel erwähnen, daß die Außerachtlassung der Temperaturverhältnisse

Anlaß zu sehr beträchtlichen Fehlern geben kann. Diese Fehler können bis auf mehrere Prozente steigen und unter Umständen den Wert der Bestimmung vollends in Frage stellen. Die Temperaturfehler sind aber merkwürdigerweise bei den kleineren Wellen viel bedeutender, als bei den größeren. Auch muß man strenge Unterschiede zwischen Temperaturdifferenzen des Elektrolyts und zwischen Temperaturunterschieden des Arbeitsraumes bzw. der Apparatur vor Augen halten.

All diese Notierungen finden in vielen Fällen nicht mehr am Mattschild der Vorratsflasche Platz und man muß oft für eine andere, ebenfalls augenfällige Aufbewahrungsart der Notizen sorgen. Ich habe für die augenfällige Aufbewahrung derartiger Bemerkungen die Rückwand des Glasschranks am zweckmäßigsten gefunden. Man bringt hinter jener Meßlösung, auf welche sich die Bemerkungen beziehen, eine leicht abnehmbare Tafel aus dickerem Carton an und notiert die einzelnen Bemerkungen mit Hilfe einer Bleistift.

Man könnte eventuell meinen, daß sich die Zahl der Meßlösungen stark reduzieren ließe, indem man für jedes Element nur eine einzige, konzentriertere Stammlösung bereit hält und die notwendigen Meßlösungen unmittelbar vor der Verwendung der betreffenden Meßlösung, durch entsprechende Verdünnung der Stammlösung darstellt. Man könnte auf diese Weise jedenfalls größere Ersparnisse an Glaswaren und Einrichtungsgegenständen erzielen, doch diese bedarfsmäßige Herstellung der Meßlösungen hätte verschiedene, ziemlich große Nachteile.

Erstens darf man nicht vergessen, daß die allgemeine Zusammensetzung einer Meßlösung niemals in linearem Verhältnis zur Konzentration des zu bestimmenden Ions steht. Wenn es einzig und allein auf die betreffende Ionenkonzentration ankäme, so könnte man natürlich die einzelnen Meßlösungen je nach Bedarf, fallweise herstellen. Es handelt sich aber bei den Meßlösungen in den meisten Fällen um andere Bestandteile, namentlich Säuren, Basen, Puffersalze, oder eventuell auch Kolloide, usw., usw., welche eigentlich nicht verdünnt werden dürfen, da eine möglichst gleichbleibende Konzentration erwünscht erscheint. Bei verschiedenen Verdünnungen würden auch diese wichtigen Begleiter des zu bestimmenden Elementes in verschiedenem Masse verdünnt werden, welcher letzterer Umstand bei dem neuen Verfahren bereits Anlaß zu Wertverschiebungen geben könnte. Bei den üblichen Ausführungsformen der Polarographie würde dieser Umstand nicht zu größeren Fehlern Anlaß geben, da diese Ver-

fahren durchwegs mit verhältnismäßig sehr kleinen Ionenkonzentrationen arbeiten und die Konstanz der Ionenkonzentration in genügendem Maße durch die Hinzufügung der hochkonzentrierten Grundlösungen erhalten bleibt. Beim neuen Verfahren wird aber durchwegs mit größeren Ionenkonzentrationen gearbeitet, infolge dessen hier die verschiedene Verdünnung der Meßlösung weit größere Fehler verursachen kann.

Man darf auch nicht vergessen, daß der Gewinn an Vorratsflaschen und Einrichtungsgegenständen vielfach durch die entstehende Mehrarbeit bezahlt werden muß. Eigentlich müßte man auch bei der Verdünnung von kleineren Flüssigkeitsmengen immer auf die Aichtemperatur der Meßkolben und Pipetten achten, was aber die fallsweise vorgenommenen Verdünnungen zu sehr kompliziert, weshalb man bei derartigen Arbeiten sehr geneigt ist, von der Temperatur überhaupt keine Notiz zu nehmen. Demgegenüber verursacht eine einmalige Verdünnungsarbeit keine so große Mühe, daß man hierbei die Temperaturkorrekturen vernachlässigen müßte. Man stellt sowohl die Stammlösung, wie das destillierte Wasser auf die erforderliche Aichtemperatur ein und kann dann eine beliebige Zahl von Meßlösungen in einem Arbeitsgang herstellen.

Endlich ist man bei von Fall zu Fall hergestellten Meßlösungen nie sicher, auf welche Ursachen die Unterschiede in den Wellengrößen ein- und derselben Meßlösung zurückzuführen sind. Man verliert nicht nur das Sicherheitsgefühl der wohlverrichteten Arbeit, sondern auch eine ganze Anzahl von wertvollen Versuchsergebnissen.

Es ist also sehr wichtig, daß man immer über eine möglichst große Zahl von Meßlösungen verfügt. Ich pflege die einzelnen Elektrolyte stets durch Vermischen von 10 ccm Meßlösung und 10—20 ccm Grundlösung herzustellen und alle Konzentrationsangaben sind auf 10 ccm Meßlösung bezogen. Die Betriebslaboratorien und Kontrolllaboratorien der verschiedenen Werke erhalten stets immer dieselben Materialien zur Untersuchung und wissen bereits, zwischen welchen Konzentrationsgrenzen ihre Analysenwerte liegen werden, weshalb die Zahl und Konzentration der erforderlichen Meßlösungen unschwer zu bestimmen sein wird.

Am schlechtesten sind die Versuchslaboratorien dran, weil sozusagen mit allen möglichen Konzentrationsgraden gerechnet werden muß. Für die Zwecke der Spurenanalyse sollen zweckmäßig Meßlösungen bereitgehalten werden, welche in 10 ccm 0.01—1 mg Substanz enthalten. Ich habe z. B. zur Bestimmung

von Co in Gesteinen die folgenden Konzentrationen für Vergleichszwecke hergestellt:

Meßlösung No.	1.	0.01 mg Co/10 ccm,
„	2.	0.02 „
„	3.	0.03 „
„	4.	0.04 „
„	5.	0.05 ..
„	6.	0.06 „
„	7.	0.07 „
„	8.	0.08 „
„	9.	0.09 „
„	10.	0.1 „
„	11.	0.2 „
„	12.	0.3 „
„	13.	0.4 „
„	14.	0.5 „
„	15.	0.6 „
„	16.	0.7 „
„	17.	0.8 „
„	18.	0.9 „

Würde sich im Bereiche der Meßlösungen 10 bis 18 eine noch weitergehende Meßgenauigkeit als notwendig erweisen, so kann man die Meßlösungen No. 10—No. 18 mit entsprechenden Mengen der Meßlösungen No. 1 bis No. 9 kombinieren. Derartige Kombinationen sind keine Verdünnungen und ändern an der chemischen Zusammensetzung der Meßlösung gar nichts, da alle 18 Meßlösungen genau dieselben Mengen von Zutatzen enthalten und nur in der Konzentration des Co-Salzes von einander abweichen. Ich vermeide aber trotzdem solche Meßlösungs-Kombinationen, u. zw. hauptsächlich darum, da gewöhnlich keine genügende Anzahl von Wellengrößen-Bestimmungen für diese kombinierten Wellen vorliegt.

Für normale Erzbestimmungen wurden Meßlösungen in nachstehenden Konzentrationsgraden hergestellt:

Meßlösung No.	19.	1 mg Co/10 ccm,
„	20.	2 „
„	21.	5 „
„	22.	4 „
„	23.	5 „
„	24.	6 „
„	25.	7 „

Meßlösung No. 26.	8 mg Co/10 ccm,
„ 27.	9 „
„ 28.	10 „
„ 29.	11 „
„ 30.	12 „
„ 31.	13 „
„ 32.	14 „
„ 33.	15 „
„ 34.	16 „
„ 35.	17 „
„ 36.	18 „
„ 37.	19 „
„ 38.	20 „

Die laufende Bestimmung des Cobalts erfordert also allein 38 verschiedene Meßlösungen. Eine ähnliche Zahl von Meßlösungen ist zur Bestimmung von Ni, Cr, V und Cu erforderlich. Sr und Li kommen sowohl in Gesteinen, wie in Mineralwässern durchwegs in kleineren Mengen vor, weshalb man nur die Meßlösungen No. 1—No. 18 herzustellen braucht. Demgegenüber sind Na und K meistens in größeren Mengen anwesend und so kommen vorzugsweise die Meßlösungen No. 19 bis No. 38 in Verwendung.

Für die Bestimmung einer Wellengröße ist die Herstellungsart der *Grundlösung*, sowie das Mischverhältnis zwischen Stamm- und Grundlösung fast ebenso wichtig, wie die Herstellung der Meßlösung selbst.

Richtlinien und Vorschriften zur Darstellung der Grundlösungen finden wir in Dr. Hans Hohn's klassischem Büchlein: *Chemische Analysen mit dem Polarographen* (Berlin, Julius Springer, 1937), sowie in den Originalmitteilungen von Professor Heyrovsky und seinen Schülern. Eine größere Zahl dieser Mitteilungen ist ziemlich schwer zugänglich, doch die meisten sind in der Fachzeitschrift „Collection of Czechoslovak Chemical Communications“ publiziert worden.

Da jede Neuherstellung einer Grundlösung gewisse Schwankungen in der Größe und Gestalt der Welle verursachen kann, tut man gut, auch die öfters gebrauchten Grundlösungen stets in größeren Mengen herzustellen. Leider ist das in manchen Fällen nicht durchführbar, da einige Grundlösungen — besonders in Mischungen — nicht reaktionsfrei sind und bei längerer Aufbewahrung ihre Wirksamkeit ganz oder teilweise einbüßen.

Da die gleichbleibende Zusammensetzung einer Grundlösung

von besonderer Wichtigkeit für das neue Verfahren ist, soll man bei deren Herstellung mit besonderer Sorgfalt vorgehen. Ich stelle vor dem Einwägen alle Salze in den elektrischen Trockenschrank und wäge die Salze auf der analytischen Wage ab. Mit den zu vermischenden Flüssigkeiten soll man Gehaltsbestimmungen vornehmen und die Flüssigkeitsmengen mit Hilfe von Meßkolben oder Meßpipetten bestimmen.

Das Mischverhältnis zwischen Grundlösung und Meßlösung soll experimentell festgestellt werden. *Man notiert die Anzahl der erforderlichen ccm auf dem Mattschilde jeder Meßlösung.*

Alle, auf dem Mattschilde verzeichneten Vorschriften bzw. Verwendungsmaßregeln sollen mit peinlichster Genauigkeit eingehalten werden. Alle, in den Vorhergehenden aufgezählten Vorschriften und Angaben sind in gleichem Maße wichtig und ich warne z. B. — im Gegensatze zu sehr vielen Autoren — mit Nachdruck gegen die Umrechnung der bei einer gegebenen Galvanometer-Empfindlichkeit erhaltenen Meßresultate auf irgend eine andere Empfindlichkeit. Es besteht nämlich zwischen den einzelnen Galvanometer-Empfindlichkeiten kein absolut lineares Verhältnis und man läuft immer Gefahr, daß die berechneten Werte nicht ganz übereinstimmen werden. Die Ursache hievon liegt teilweise in der relativen Unvollkommenheit der besten Apparatur, teilweise aber in den elektrischen Kontakten.

Ich will nochmals betonen, daß man nur dann vollkommen verlässliche Analysenwerte erwarten darf, wenn an der Apparatur — wenigstens zwischen der Bestimmung der zu untersuchenden Lösung und der zugehörigen Meßlösung — gar nichts verändert wird. Ist die Wellengröße der zu untersuchenden Flüssigkeit einmal bestimmt, so rührt man außer der Tropfkathode gar nichts mehr an der Apparatur an, sondern setzt die Meßlösung möglichst rasch und bei Vermeidung aller nicht unbedingt notwendigen Manipulationen auf die Anodenfeder, taucht die Kapillare ein und bestimmt die Wellengröße der Meßlösung in genau derselben Weise, wie die Bestimmung der zu untersuchenden Lösung geschah.

Bei laufenden Untersuchungen kennt man bereits im vorhinein die ungefähre Wellenlänge der zu untersuchenden Lösung und weiß stets genau, zwischen welchen Potentialwerten die Aufnahme erfolgen soll. Kennt man nur die qualitative Zusammensetzung der zu untersuchenden Lösung, so kann man die erforderliche Grundlösung zwar ohne weiteres auswählen, doch muß die entsprechendste Meßlösung erst durch eine rasche Vorunter-

suchung bestimmen. Diese Vorbestimmung wird — wie bereits angedeutet — so durchgeführt, daß man die Potentiometerwalze im Bereiche des betreffenden Elementes in mäßigem Tempo vorwärts dreht, die Endpunkte der Welle beobachtet und die Wellengröße rasch berechnet. Nun wählt man auf Grund der annähernd bestimmten Wellenlänge auch die erforderliche Meßlösung heraus und wiederholt nun die Bestimmung im Sinne der auf der Mattscheibe der Meßlösung angegebenen Vorschrift.

Bedeutend komplizierter liegen die Verhältnisse dann, wenn auch die qualitative Zusammensetzung der Lösung unbekannt ist. Die Schwierigkeiten werden manchmal noch dadurch erhöht, daß in der unbekanntem Lösung mehrere elektrisch reduzierbare Substanzen vorhanden sind. In solchen Fällen tritt oft die Notwendigkeit ein, die Lage des reflektierten Lichtstreifchens zwischen sehr kleinen Potentialabständen, z. B. etwa von 5 zu 5 Millivolt festzustellen.

Im Nachstehenden sind die Verhältniszahlen einer derartigen Untersuchung wiedergeben:

Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt
3.1	0.000	8.43	0.290
3.3	0.005	8.47	0.295
3.9	0.010	8.50	0.300
4.2	0.015	8.55	0.305
4.4	0.020	8.59	0.310
4.6	0.025	8.62	0.315
4.7	0.030	8.65	0.320
4.8	0.035	8.67	0.325
4.95	0.040	8.72	0.330
5.05	0.045	8.74	0.335
5.2	0.050	8.75	0.340
5.28	0.055	8.75	0.345
5.38	0.060	8.76	0.350
5.45	0.065	8.80	0.355
5.50	0.070	8.86	0.360
5.60	0.075	8.90	0.365
5.65	0.080	8.98	0.370
5.70	0.085	9.00	0.375
5.76	0.090	9.10	0.380
5.80	0.095	9.20	0.385
5.88	0.100	9.30	0.390

Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt
5.93	0.105	9.40	0.395
5.98	0.110	9.50	0.400
6.05	0.115	9.80	0.405
6.10	0.120	10.00	0.410
6.20	0.125	10.20	0.415
6.30	0.130	10.50	0.420
6.40	0.135	10.70	0.425
6.50	0.140	11.00	0.430
6.60	0.145	11.20	0.435
6.70	0.150	11.50	0.440
6.80	0.155	11.70	0.445
7.00	0.160	11.90	0.450
7.12	0.165	11.97	0.455
7.24	0.170	12.05	0.460
7.35	0.175	12.10	0.465
7.40	1.180	12.15	0.470
7.50	0.185	12.22	0.475
7.57	0.190	12.28	0.480
7.64	0.195	12.33	0.485
7.70	0.200	12.39	0.490
7.74	0.205	12.42	0.495
7.78	0.210	12.48	0.500
7.83	0.215	12.50	0.505
7.87	0.220	12.56	0.510
7.90	0.225	12.59	0.515
7.97	0.230	12.62	0.520
8.00	0.235	12.66	0.525
8.07	0.240	12.69	0.530
8.10	0.245	12.72	0.535
8.15	0.250	12.75	0.540
8.20	0.255	12.77	0.545
8.23	0.260	12.80	0.550
8.28	0.265	12.85	0.555
8.30	0.270	12.89	0.560
8.34	0.275	12.92	0.565
8.35	0.280	12.98	0.570
8.40	0.285	13.00	0.575
13.07	0.580	15.21	0.645
13.11	0.585	15.30	0.650
13.20	0.590	15.40	0.655

Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in centimeter	Ablesungen am Handrad in Volt
13.30	0.595	15.45	0.660
13.45	0.600	15.50	0.665
13.64	0.605	15.52	0.670
13.80	0.610	15.53	0.675
14.00	0.615	15.54	0.680
14.20	0.620	15.55	0.685
14.50	0.625	15.56	0.690
14.70	0.630	15.58	0.695
14.90	0.635	15.59	0.700
15.10	0.640		

Die Feststellung einer so großen Zahl von Wellenstützpunkten erscheint auf den ersten Blick schwerfällig und langwierig. Die Ausführung der Ablesung läßt sich aber verschiedenartig erleichtern. Erstens kann man vorgedruckte Blanketten herstellen lassen, welche die Kolonne „Ablesungen am Handrad in Volt“ in Abständen von 5 zu 5-, 10 zu 10-, bzw. 20 zu 20 Millivolt enthalten und somit die ständige Beobachtung der Handrad-Einteilungen erübrigen. Man braucht nur die Feder über den entsprechenden Kerben des Handrades zu befestigen und die Feder bringt das Handrad in den gewünschten Potentialabschnitten automatisch zum Stillstand. Ist man mit der Ablesung fertig, so dreht man das Handrad um einen Abschnitt weiter. Um die rechte Hand zur Notierung der einzelnen Ablesungen frei zu bekommen, kann die Drehaxe des Handrades nach links verlängert und ebenfalls mit einem — jedoch bedeutend kleineren — Handrade versehen werden.

Im Besitze der oben geschilderten Ablesungs-Vorrichtung braucht man sich vom Ablesungs-Fernrohr gar nicht mehr zu entfernen. Man dreht mit der linken Hand das entsprechend eingestellte Handrad, liest die jeweilige Lage des reflektierten Lichtstreifchens ab und notiert mit der rechten Hand die abgelesenen Werte in die entsprechende Rubrik der vorgedruckten Blankette. Man darf auch nicht vergessen, daß man solche Arbeiten verhältnismäßig nur selten, zu Beginn eines neuen Arbeits-Abschnittes auszuführen braucht und daß derartige Wellenanalysen eigentlich zu Forschungszwecken dienen.

Wenn man die Spannungswerte auf die Abscissenachse, die entsprechenden Ablesungswerte aber auf die Ordinatenachse eines Koordinatensystems aufträgt und die erhaltenen Punkte

verbindet, so erhält man das in Abbildung 3 wiedergebene Wellenbild.

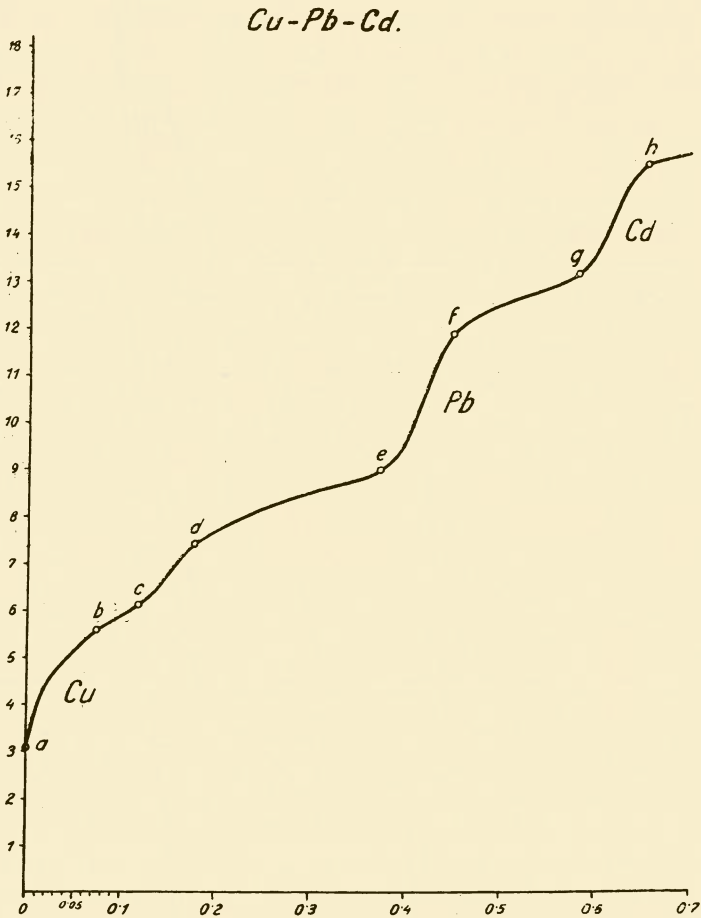


Abb. 3.

Man sieht auf den ersten Blick, daß die Welle zwar aus verschieden steil verlaufenden Abschnitten zusammengesetzt ist, doch kann zwischen den einzelnen Abschnitten keine scharfe Grenze gezogen werden.

Bei näherer Betrachtung können vier verschiedene Wellenanstiege festgestellt werden. Der erste Anstieg befindet sich zwischen den Punkten a und b. Der zweite liegt zwischen den Punkten c und d. Der dritte Anstieg hebt sich bereits besser hervor und liegt zwischen den Punkten e und f und auch der vierte, zwischen den Punkten g und h liegende Anstieg ist leicht zu erkennen.

Wollte man aber die Endpunkte der Wellen zeichnerisch genau feststellen, so würde man — besonders bei den ersten zwei Wellen — auf ernste Schwierigkeiten stoßen. Die Meßresultate würden sowohl nach der Tangentialmethode, wie nach der Schnittpunktmethode ziemlich individuelle Werte darstellen. Besonders bei der ersten, stark gekrümmten Welle können weder nach der ersten, noch nach der zweiten Bestimmungsmethode genügend scharfe Endpunkte erfaßt werden.

Demgegenüber erhält man nach der direkten Ablesungsmethode in allen Fällen eindeutige, vollkommen verlässliche Resultate als Beweis dafür, daß die exakten, zahlenmäßig zum Ausdruck gelangenden Bestimmungsmethoden sich in schwierigeren Fällen stets am besten bewähren.

Da das in Abbildung 5 veranschaulichte Wellenbild keine genügend flach verlaufende Diffusionsströme zeigt, muß hier zur Bestimmungsart der „gleichen Geschwindigkeiten“ gegriffen werden. Man muß nach solchen Wellenteilen suchen, wo das reflektierte Lichtstreifchen die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzt.

Zwischen den Punkten a und b entsprechen einer Spannungszunahme von je 5 Millivolt die Stromanstiege von 0.20-, 0.60-, 0.30-, 0.20-, 0.20-, 0.10-, 0.08-, 0.15-, 0.10-, 0.15-, 0.08-, 0.10-, 0.07-, 0.05- und 0.10 cm. Von da ab werden die zwischen je zwei Beobachtungen liegenden Höhenwerte bedeutend kleiner: 0.05-, 0.05-, 0.06-, 0.04-, 0.08-, 0.05-, 0.05-, 0.07 und 0.05 cm. Wenn man sich also vornimmt, daß man immer diejenigen Punkte der Welle als Wellenendpunkte betrachtet, bei welchen die Wanderungsgeschwindigkeit des reflektierten Lichtstreifchens rund 0.10 cm beträgt, so muß man im Falle der ersten Welle die Punkte a und b als Wellenendpunkte betrachten. Diese erste Welle liegt also zwischen den Spannungswerten 0 und 0.075 Volt.

Der zweite Wellenanstieg liegt zwischen den Punkten c und d, indem hier der Anstieg zwischen je zwei Beobachtungspunkten 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.20-, 0.12-, 0.12-, 0.11-, und 0.10 cm beträgt.

Oberhalb des Punktes d flacht die Welle wieder ab und die pro 5 Millivolt beobachteten Wellenanstiege betragen: 0.07-, 0.06-, 0.06-, 0.04-, 0.04-, 0.05-, 0.03-, 0.03-, 0.07-, 0.03-, 0.05-, 0.03-, 0.05-, 0.02-, 0.04-, 0.01-, 0.08-, 0.00-, 0.04-, 0.03 cm, ferner: 0.05-, 0.04-, 0.03-, 0.03-, 0.02-, 0.05-, 0.02-, 0.01-, 0.00-, 0.01-, 0.04-, 0.06-, 0.04-, 0.08-, 0.02.

Diese zweite Welle liegt also zwischen den Potentialwerten 0.120 und 0.180 Volt.

Bei Punkt e beginnt der dritte Wellenanstieg. Die Unterschiede zwischen je zwei Beobachtungspunkten werden plötzlich größer und verlaufen wie folgt: 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.10-, 0.30-, 0.20-, 0.20-, 0.30-, 0.20-, 0.30-, 0.20 und 0.20 cm.

Oberhalb des Punktes f flacht die Welle wieder merklich ab, was in den Höhenunterschieden 0.07-, 0.08-, 0.05-, 0.05-, 0.07-, 0.06-, 0.05-, 0.06-, 0.03-, 0.06-, 0.02-, 0.06-, 0.05-, 0.03-, 0.04-, 0.03-, 0.03-, 0.03-, 0.02-, 0.03-, 0.05-, 0.04-, 0.03-, 0.06-, 0.02-, 0.07-, 0.04 cm zum Ausdruck kommt.

Der letzte Wellenanstieg beginnt beim Punkte g. Die Wellenanstiege zwischen je zwei Beobachtungspunkten sind: 0.09-, 0.10-, 0.15-, 0.15-, 0.20-, 0.20-, 0.20-, 0.50-, 0.20-, 0.20-, 0.20-, 0.11-, 0.09 und 0.10 cm. Diese letzte Welle liegt zwischen den Potentialwerten 0.580 und 0.655 Volt.

Man sieht aus obigem Beispiel, daß die neue Bestimmungsmethode auch in schwierigeren Fällen nicht versagt. Das Hauptanwendungsgebiet des Verfahrens liegt aber nicht in derartigen Bestimmungen, sondern in der Serienanalyse von wohldefinierten Lösungen. Kommen aber auch kompliziertere Analysen öfters vor, so würde sich auch diese Mehrarbeit als lohnend erweisen. Ausführlichere Wellenanalysen braucht man ja nur einmal, d. h. bei der Ausarbeitung der Untersuchungsvorschrift auszuführen.

Bezüglich der Empfindlichkeit der polarographischen Methode gibt Professor Heyrovsky auf Seite 288 seines bereits oben zitierten Werkes nachstehenden Überblick:

„Da man noch mit 0.1 cm der Lösung bequem die Elektrolyse durchführen kann, beträgt der polarographisch bestimmbare Absolutwert in gewöhnlichen Fällen 10^{-9} Grammaequivalente, wobei mehrere Bestandteile gleichzeitig und mit $\pm 5\%$ Genauigkeit bestimmt werden können. Bei größeren Konzentrationen als 10^{-5} n. sind die Stufen genauer meßbar, und wenn ihre Höhen — wie etwa bei einer Normalität von $2 \cdot 10^{-4}$ — 8 bis 10 cm erreichen, können sie mit $\pm 2\%$ Genauigkeit gemessen werden. Bei noch größeren Konzentrationen der reduzierbaren Stoffe als 10^{-4} normal, läßt sich die Genauigkeit nicht weiter steigern, da man wieder die Empfindlichkeit des Galvanometers herabsetzen muß, damit die ganzen Stufen auf dem Polarogramm Platz finden.“

Professor Heyrovsky setzt also die Genauigkeit der polarographischen Methode bei einer Normalität von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ und bei den zugehörigen Wellengrößen von etwa 8—10 cm in $\pm 2\%$ fest.

Nach Dr. Hans Hohn (Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, Julius Springer, 1937, Seite 50 bis 53) erhält man die weitaus genauesten Resultate, wenn man sich Eichdiagramme herstellt. Die Konzentrationen dieser Eichlösungen sollen immer entsprechend den zu erwartenden Materialkonzentrationen erwählt werden. Die Aufnahmen werden mit solcher Empfindlichkeit hergestellt, daß die Wellen den ganzen, zur Verfügung stehenden Raum ausfüllen.

Die Eichdiagramme sind lange verwendbar und ihr Gebrauch ist sehr einfach: die gesuchten Materialmengen werden aus dem Diagramm jedesmal einfach abgelesen.

Diese Methode der Eichdiagramme stellt nach Hohn mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 1\%$ des zu bestimmenden Wertes die weitaus genaueste Methode der polarographischen Bestimmungen dar. Alle anderen Ausführungsformen sind weit weniger verläßlich. So arbeitet z. B. die Methode mit Eichzusätzen mit einem durchschnittlichen Fehler von 3% . Die Analyse ohne Eichungen ist nach Hohn nur für Mikroanalysen zu empfehlen und man arbeitet mindestens mit einem Fehler von etwa $\pm 4\%$.

Aus den gesagten geht eindeutig hervor, daß man bei entsprechender Vorbereitung der Analysen rund $\pm 1\%$ Genauigkeit erwarten darf. Man braucht hiezu nur ein Eichdiagramm aus 4 bis 5 Aufnahmen herzustellen und braucht die Verwendbarkeit des Diagramms gar nicht einmal vor oder nach der Aufnahme der zu untersuchenden Lösung zu prüfen.

Stehen dem Analytiker 30 bis 40 verschiedene Meßlösungen zur Verfügung, so daß er bei jeder Gelegenheit die nächststehende auswählen kann und wird die Meßlösung jedesmal fast gleichzeitig mit der zu untersuchenden aufgenommen, so darf man jedenfalls noch bessere Resultate erwarten. Die Genauigkeit der Analysen wird noch dadurch erhöht, daß die Lage des reflektierten Lichtstreifchens mit Hilfe des Fernrohres mit einer Genauigkeit von ± 1 Zehntelmillimeter abgelesen werden kann. Nimmt man diese beiden Umstände mit in Berechnung, so darf man wohl behaupten, daß die hier empfohlene unmittelbare Ablesungsmethode mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0.5\%$ arbeitet. Sie erreicht in allen Fällen, in welchen diese Ausführungsform der modernen Polarographie sowohl chemisch und physikalisch, wie rein mechanisch entsprechend vorbereitet wurde, die allgemeine Genauigkeit der üblichen makrochemischen Bestimmungsmethoden.

Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfatgehaltes der Wässer.

Die rasche, orientierende Bestimmung des Sulfatgehaltes besitzt besonders für die Grundwässer große Bedeutung. Es ist allgemein bekannt, das sulfathaltige Grundwässer starke Zerstörungen an Betonmauerwerken hervorrufen können. Oberhalb einer gewissen Konzentrationsgrenze kann es zu kristallinen Gipsausscheidungen kommen. Der auskristallisierte Gips ruft Treiberscheinungen hervor und die Betonmauerwerke werden brüchig.

Die noch zulässige Konzentration des Sulfatgehaltes der Wässer wird von den meisten Forschern in etwa 300 mg SO_3 pro Liter festgesetzt. Nach den verfügbaren Literaturangaben hat man unterhalb dieser Konzentrationsgrenze nur in den seltensten Fällen ausgesprochene Zeichen einer Sulfataggressivität feststellen können. Auch oberhalb dieser Konzentrationsgrenze besitzen viele Grundwässer überhaupt keinen aggressiven Charakter. Der bekannte Forscher, Professor Tillmans, schreibt an einer Stelle seines klassischen Werkes „Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser“, daß Treiberscheinungen nur dann auftreten, wenn der Gehalt an gebundener Schwefelsäure (SO_3) „mehrere 100 bis 1000 mg oder mehr im Liter beträgt oder sich durch Verdunstung im Beton leicht auf diese Gehalte konzentrieren kann“.

Das Angriffsvermögen auch von stark Sulfathaltigen Wässern ist also scheinbar sehr individuell und hängt — neben den bekannten chemischen und physikalischen Verzögerungserscheinungen — in hohem Maße mit der Festigkeit des Betonmauerwerkes zusammen. Ein gut abgebundener Beton widersteht den Angriffen stark sulfathaltiger Wässer höchstwahrscheinlich viel besser, als ein weniger festes Mauerwerk.

Größere Gefahr tritt nur dann auf, wenn Schwefelkiese zu Sulfat oxidiert werden können, wie z. B. in Moorschichten. Die entstehende Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Bikarbonatgehalt des Wassers, weshalb in derartigen Fällen der Bikarbonatgehalt stets niedrig gefunden wird. Schreitet diese Oxidationserscheinung weiter fort, so kann es sogar zur Bildung von freier Schwefelsäure kommen. In Berührung mit solchen, ausgesprochen schwefelsauren Wässern müssen selbstverständlich auch die besten Betonmauerwerke sehr rasch zu Grunde gehen.

Bei der Beurteilung eines Wassers soll man also neben der chemischen Zusammensetzung auch die örtlichen Verhältnisse in Betracht ziehen, denn oft wird die Überschreitung der kriti-

schen Konzentrationsgrenze von etwa 500 mg SO_3 im Liter für sich allein noch keine ernste Gefahr bedeuten.

Die einwandfreie gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure ist ziemlich umständlich und erfordert etwa zwei Tage. Nach den älteren analytischen Vorschriften *muß das störende Calcium vorher entfernt werden*. Diese Manipulation erfordert rund 24 Stunden. Einerseits muß das mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat versetzte Wasser längere Zeit der Ruhe überlassen werden, um das Wasser vollkommen zu klären, andererseits erfordert auch das Eindampfen des Wassers und die darauffolgende Abscheidung der Kieselsäure mehrere Stunden.

Nach der bekannten Methode von L. W. Winkler (vgl. L. W. Winkler, Zeitschrift für angewandte Chemie, 30, I. 251, 1917) kann man von der langwierigen Abscheidung des störend wirkenden Calciums absehen, wenn man die erhaltenen Werte der jeweiligen Kalkhärte entsprechend korrigiert. Die Verbesserungswerte sind für die häufigsten Fälle in der obigen Literatur angeführt.

Trotz dieser Vereinfachung nimmt die Ausführung der Winkler'schen Methode etwa 48 Stunden in Anspruch, da der abgeschiedene Calciumoxalat-Niederschlag erst nach 24-stündigem Stehen auf einem Wattebausch gesammelt, bei 130°C getrocknet und erst nach 24-stündigem Stehen in einem, mit $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gefüllten Exsiccator, gewogen wird.

Bedeutend rascher führt die titrimetrische Bestimmung zum Ziele. Diese jodometrische Methode ist in etwa anderthalb Stunden ausführbar und liefert bei mittleren Sulfatgehalten recht brauchbare Resultate.

Etwa ebenso lange dauert die Ausführung der Raschig'schen acidimetrischen Methode. Bei dieser Methode gelangt die Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Benzidin zur Fällung und die Menge der Schwefelsäure im Niederschlag wird durch Titrieren mit Kalilauge bestimmt. Die Gegenwart des Calciums wirkt weder bei der titrimetrischen, noch bei der acidimetrischen Methode störend auf die Analysenergebnisse ein.

Die erste Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfatgehaltes der Wässer wurde ebenfalls von L. W. Winkler vorgeschlagen. (Vgl. L. W. Winkler, Zeitschrift für angewandte Chemie 33, I. 311, 1920.)

Das Wesen des Verfahrens beruht auf der bekannten Tatsache, daß sulfathaltige Wässer sich nach Zugabe von Bariumchlorid — je nach der Menge ihres Sulfatgehaltes — mehr oder weniger schnell

trüben. Man vermischt 5 ccm der zu untersuchenden Wasserprobe mit 2,5 ccm 10%-iger Salzsäure und 2,5 ccm 10%-iger Bariumchloridlösung und beobachtet mit Hilfe einer guten Stoppuhr, nach welcher Zeit die Trübung auftritt. Für Vergleichszwecke dient eine gleiche Menge des zu untersuchenden Wassers. Diese letztere Flüssigkeit wird aber nur mit Salzsäure angesäuert; Bariumchloridlösung wird nicht hinzugefügt. Um den Eintritt der Trübung sofort wahrnehmen zu können, stellt man die Probierrohre auf schwarzes Glanzpapier und schaut von oben durch die Flüssigkeiten.

Die von Winkler zusammengestellte Tabelle gibt die Verhältniszahlen zwischen Sulfatgehalt und Trübungsdauer für Sulfatmengen zwischen 10 und 100 mg SO_3 pro 1000 ccm Untersuchungswasser an. Bei einem Sulfatgehalt von 100 mg pro 1000 ccm Untersuchungswasser tritt die Trübung bereits nach 5 Sekunden ein, während bei einem Sulfatgehalt von etwa 10 mg pro Liter die Trübung erst nach fünf Minuten bemerkbar wird.

Diese Methode ist also sehr rasch ausführbar und dient nicht nur zum Nachweis, sondern auch zur annähernden Bestimmung der Schwefelsäure. Trägt man die Resultate von selbst durchgeführten Bestimmungen in ein Koordinatensystem ein und führt jede Bestimmung 2—3mal aus, so kann man mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 7\%$ rechnen.

Übersteigt der Sulfatgehalt 100 mg pro Liter, so muß das Untersuchungswasser entsprechend verdünnt werden, da andernfalls die Trübung so rasch eintritt, daß die Beobachtungsfehler zu groß ausfallen.

Die rascheste Methode ist auch hier die polarometrische. Leider ist aber die Anwendungsmöglichkeit der Methode im Falle der Sulfatbestimmung gewissermaßen beschränkt, da sie bei kleinen Sulfatmengen — bis etwa 100 mg SO_3 im Liter — versagt. Die letztere Konzentration entspricht praktisch derselben Sulfatmenge, welche noch nach der Winkler'schen Schnellmethode bestimmt werden kann, so daß sich die beiden Methoden eigentlich vollkommen ergänzen.

Da die Winkler'sche Schnellmethode rasche Orientierung bezüglich des Sulfatgehaltes gestattet, wird man unbekannte Lösungen erst zweckmäßig nach der Winkler'schen Schnellmethode untersuchen. Findet man Sulfatgehalte unter 100 mg im Liter, so wird man die Winkler'sche Bestimmung wiederholen und den Durchschnittswert der beiden Bestimmungen als den gesuchten Sulfatgehalt angeben. Tritt nach der Winkler'schen Methode die

Trübung innerhalb von 5 Sekunden ein, so wird man zweckmäßig die polarographische Methode in Anwendung bringen.

Das Versagen der polarographischen Methode bei kleinen Sulfatgehalten hängt mit der Löslichkeit des Bleisulfat-Niederschlages zusammen. Man verwendet nämlich bei der Sulfatbestimmung eine bleihaltige Grundlösung, welche bei der polarometrischen Bestimmung eine Bleiwelle von ganz bestimmter Größe liefert. Ist im Untersuchungswasser Sulfat vorhanden, so reagiert der Sulfatgehalt des Untersuchungswassers mit dem Bleigehalte der Grundlösung und man erhält — je nach der Menge der im Untersuchungswasser vorhandenen Sulfate — mehr oder weniger verkürzte Bleiwellen. Es wird nämlich Blei in Form von unlöslichem Bleisulfat ausgeschieden, infolge dessen eine Abnahme der Konzentration der Blei-Ionen eintritt.

Ist aber die Menge der im Untersuchungswasser vorhandenen Sulfate so gering, daß das gebildete Bleisulfat in Lösung gehalten wird, so wird die Konzentration der Blei-Ionen nicht verringert und die Bleiwelle behält ihre ursprüngliche Größe bei. Man soll also bei allen polarographischen Sulfatbestimmungen die auf ganz bestimmte Untersuchungswasser- und Grundlösungsvolumina bezogenen Löslichkeits-Grenzwerte sehr genau bestimmen, um über die Ausführungsmöglichkeit der polarographischen Bestimmung jederzeit vollkommen im klaren zu sein. Im Besitze dieser Löslichkeitswerte kann man sich durch einen rasch durchgeführten Orientierungsversuch nach der Winkler'schen Methode in allen Fällen Gewißheit über die vorhandene Sulfatmenge und den einzuschlagenden Weg der genauen Sulfatbestimmung verschaffen.

Die polarographische Bestimmung des Sulfatgehaltes kann als klassisches Beispiel der indirekten polarographischen Analyse dienen und bietet, infolge der zahlreichen Fehlerquellen, eine sehr günstige Gelegenheit zum Studium der äußerst zahlreichen, die Genauigkeit der polarographischen Analyse beeinflussenden physikalischen, chemischen und mechanischen Faktoren.

Die größten Fehler können durch die Nichtbeachtung der Alterungserscheinungen des Bleisulfat-Niederschlages entstehen.

Bekanntlich nimmt die Löslichkeit des frisch gefällten Bleisulfates mit der Zeit sehr merklich ab, was mit der Zunahme der Korngröße des Niederschlages erklärt werden kann. Diese Abnahme der Löslichkeit ist in der ersten Viertelstunde so groß, daß man von der polarographischen Bestimmung von frisch vermischten Flüssigkeiten zweckmäßig ganz Abstand nimmt und alle po-

larographischen Sulfatbestimmungen prinzipiell erst nach Ablauf einer Viertelstunde vornimmt.

Ich habe zur Bestimmung der Alterungsgeschwindigkeit des Bleisulfats mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Diese Frage war nämlich die erste, welche vor den weiteren Versuchen vollkommen geklärt werden mußte.

Die Grundlösung wurde zu diesen Versuchen nach den Angaben von Dr. Hans Hohn (Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, Julius Springer, 1937, Seite 42) hergestellt. Sie besitzt nachstehende Zusammensetzung:

3.31 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 17.00 g NaNO_3
 2 ccm HNO_3 konz.
 2.00 g Colloresin
 1000 ccm H_2O dest.

Diese Grundlösung hat Hohn als „Grundlösung F“ bezeichnet und ich habe diese Bezeichnung überall dort übernommen, wo die Lösung in der obigen Zusammensetzung zur Verwendung gelangte.

Die Herstellung der Colloresin-Lösung soll einige Tage vor der Bereitung der Grundlösung F vorgenommen werden, da die Lösung — infolge der unvollkommenen Löslichkeit des Colloresins in Wasser — stark getrübt erscheint und der Ruhe überlassen werden muß. Das Colloresin (Marke FS) wurde von der Firma I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. bezogen und nach der beigegeführten Lösungsvorschrift in Lösung gebracht. Nach dreitägigem Stehen sammelte sich der unlösliche Rückstand am Boden des Gefäßes an und der darüberstehenden, klaren Lösung konnte die 2 g Colloresin enthaltende Flüssigkeitsmenge leicht entnommen werden. Die Colloresin-Lösung zeigte nur eine ganz geringe Trübung.

Bei der Herstellung der Grundlösung stellt man sich zuerst in einem Literkolben das destillierte Wasser bereit. Dann gibt man in eine anderthalb Liter fassende Glasflasche die auf einer analytischen Wage abgewogenen Salze und gießt aus dem Literkolben soviel destilliertes Wasser hinzu, daß die Salze sich eben lösen sollen. Nun fügt man die konzentrierte Salpetersäure, dann das Colloresin zur Lösung und fügt den Rest des destillierten Wassers portionenweise, unter fortwährendem Rühren zur Lösung. Bei vorsichtiger Herstellung zeigt die Grundlösung nur eine leise Trübung, welche aber beim Stehen keinen Niederschlag bildet

und deshalb die Homogenität der Lösung nicht stört. Sollte sich beim längeren Stehen ein Bodensatz bilden, so muß die Grundlösung vor Gebrauch jedesmal gut durchgeschüttelt werden. Der Hals der Vorratsflasche wurde in seinem oberen Teil mit einem viscosen Schmieröl gleichmäßig eingefettet, damit sich die Konzentration der Lösung infolge von Verdunstung nicht ändern soll. Der untere Teil des Flaschenhalses bzw. des Glasstöpsels darf bei Flüssigkeiten, welche nötigenfalls geschüttelt werden müssen, nicht eingefettet werden, da sonst beim Schütteln Fett in die Lösung gelangen kann.

Es kommt öfters vor, daß die Grundlösung ausgeht, noch bevor man eine Versuchsserie vollenden konnte. Man sorgt deshalb zweckmäßig für die ständige Zusammensetzung ein- und derselben Grundlösung. Die Salze werden zweckmäßig bei 105°C vortrocknet und auf der analytischen Wage abgewogen. Die Salpetersäure und die Colloresin-Lösung sollen mit Hilfe von Pipetten zugefügt werden. Das Colloresin wägt man bei der Bereitung der Colloresin-Lösung auf einer guten Tara-Waage ab und nimmt zur Bereitung der Lösung immer genau dieselbe Menge destillierten Wassers.

Sind stärkere oder schwächere Grundlösungen erwünscht, so verändert man zweckmäßig nur die Menge des Bleinitrats und behält die Konzentration der übrigen Komponenten stets streng bei. Eine jede Änderung der Zusammensetzung soll am Mattschilde der Vorratsflasche in auffallender Weise angegeben werden.

Als Elektrolytgefäße dienten Bechergläser aus Jenaer Geräteglas von 50 ccm Inhalt mit in den Boden eingeschmolzenem Platindraht.

Diese Elektrolytgefäße wurden nach jeder Reinigung im elektrischen Trockenschrank bei 105°C sorgfältig getrocknet und im trockenen Schrank, über mehreren Fließpapier-Schichten aufbewahrt.

Auch das als Anodenquecksilber zu verwendende Quecksilber muß vollkommen trocken sein, da die kleinste Feuchtigkeit Kontaktstörungen verursachen kann. Man darf mit der Menge des Anodenquecksilbers nicht sparen: die eingefüllte Quecksilberschicht soll den eingeschmolzenen Platindraht vollkommen bedecken und auch beim etwaigen Neigen des Bechergläschens darf der Gefäßboden nicht mit der darüberstehenden wässerigen Flüssigkeit in Berührung kommen.

20 ccm Grundlösung F und 5 ccm einer $0.01\text{ mol. K}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurden in das mit Anodenquecksilber bereits versehene

Elektrolytgefäß gebracht, mit einem sehr dünnen Glasstabe kurz umgerührt, auf die Anodenfeder des vollkommen bereitgestellten Apparates gesetzt und sofort untersucht. Die Größe der Bleiwelle wurde in ein- und derselben Lösung, fünfzehnmal nacheinander, in Zeitabschnitten von je drei Minuten bestimmt. Die Ablesungen sind in nachstehender Zusammensetzung enthalten:

Zeit	Galvanometer-Empfindlichk.	Spannungs-Intervall in Volt	Ablesungen in cm		Größe der Bleiwelle in cm
10 ¹²	1/100	0.00—1.00	5.21	19.98	16.77
10 ¹⁵	1/100	0.00—1.00	5.19	18.56	15.37
10 ¹⁸	1/100	0.00—1.00	5.17	18.23	15.06
10 ²¹	1/100	0.00—1.00	5.12	18.16	15.04
10 ²⁴	1/100	0.00—1.00	5.10	18.15	15.03
10 ²⁷	1/100	0.00—1.00	5.09	18.11	15.02
10 ³⁰	1/100	0.00—1.00	5.08	18.09	15.01
10 ³³	1/100	0.00—1.00	5.08	18.08	15.00
10 ³⁶	1/100	0.00—1.00	5.07	18.07	15.00
10 ³⁹	1/100	0.00—1.00	5.06	18.05	14.99
10 ⁴²	1/100	0.00—1.00	5.05	18.04	14.99
10 ⁴⁵	1/100	0.00—1.00	5.04	18.02	14.98
10 ⁴⁸	1/100	0.00—1.00	5.04	18.02	14.98
10 ⁵¹	1/100	0.00—1.00	5.03	18.00	14.97
			5.03	18.00	14.97

Das Vermischen der Grundlösung und der Kaliumsulfatlösung wurde um 10 Uhr 11 Minuten ausgeführt und um 10 Uhr 12 Minuten, d. h. um eine Minute später waren die ersten Ablesungen bereits notiert. Das Vermischen der Flüssigkeiten, das Einschalten des Elektrolyts in den Apparat, das Eintauchen der Tropfkathode und die Feststellung der beiden Wellen-Endpunkte kann also *innerhalb einer Minute erfolgen*.

Um während der Bestimmungs-Serie an der Apparatur nichts verändern zu müssen, sollen alle Vorbereitungen bereits eine halbe Stunde vor Beginn der Messungen getroffen werden. Man desarretiert den Galvanometer, stellt die Empfindlichkeits-Regulierung auf 1/100 ein, setzt das Abgreifrädchen auf diejenige Stelle der Potentiometerwalze, welche einer Spannung von genau 1 Volt entspricht und schaltet auch den Akkumulator ein. Die Tropfkathode wird — um möglichst gleichmäßigen Tropfenfall zu sichern — etwa 5 Minuten vor Arbeitsbeginn aufgedreht. Sie tropft einseitigen natürlich nur in das destillierte Wasser.

Wird nun das zu untersuchende Flüssigkeitgemisch auf die

Anodenfeder der Apparatur gesetzt und die Tropfkathode in die Flüssigkeit eingeführt, so erhält man sofort das Maximum der Welle (also die zweite Zahl in der Kolonne „Ableseungen in cm“). Man läßt das reflektierte Lichtstreifchen einige Sekunden schwingen und liest dann ab. Nun hebt man das Abgreifrädchen mit Hilfe der Stellvorrichtung in die Höhe, infolge dessen die Spannung auf Null fällt und das reflektierte Lichtstreifchen rasch zurückfällt. Man liest nach einigen Sekunden auch die Null-Lage des reflektierten Lichtstreifchens ab und erhält die Wellenlänge, indem man die Centimeterwerte der zweiten Ableseung aus dem Wertzahl der ersten subtrahiert.

Wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich, ist die Abnahme der Bleiwelle in den ersten drei Minuten eine recht beträchtliche. Sie sinkt von 16.77 auf 15.37 cm. Diese Alterungserscheinung war auch in der zweiten Versuchsperiode augenfällig: die Größe der Welle fiel von 15.37 auf 15.06 cm. In der dritten Versuchsperiode war die Veränderung der Wellengröße bereits klein: sie kam nur in der zweiten Dezimale der Wellenlänge zum Ausdruck. Die Wellenlänge nimmt auch weiterhin ab, doch ist diese Abnahme bereits so gering, daß sie bei der raschen Ausführungsmöglichkeit der Bestimmung keinen Einfluß auf die Analysenresultate ausüben kann.

Die rasche Alterung des Bleisulfat-Niederschlages dauert also etwa 9 bis 12 Minuten und geht dann in einen sehr langsamen Prozeß über.

Die Versuche habe ich bei vergrößerter SO_4 -Konzentration und veränderten Galvanometer-Empfindlichkeiten, doch bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wiederholt.

20 ccm der Grundlösung F wurden mit 5 ccm einer 0.02 mol. K_2SO_4 -Lösung vermischt und die Größe der Bleiwelle vierzehnmal nacheinander, in Abständen von 2 bis 5 Minuten, zwischen den Potentialwerten 0.00 und 1.00 Volt aufgenommen.

Die Resultate der Bestimmungen wurden in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Zeit	Galvanometer-Empfindlichk.	Spannungs-Intervall in Volt	Ableseungen in cm		Größe der Bleiwelle in cm
11 ³⁵	1/50	0.00—1.00	2.76	24.38	21.62
11 ³⁶	1/50	0.00—1.00	2.76	22.85	20.07
11 ³⁹	1/50	0.00—1.00	2.76	22.60	19.84
11 ⁴⁴	1/50	0.00—1.00	2.74	22.45	19.69
11 ⁴⁶	1/50	0.00—1.00	2.74	22.39	19.65

Zeit	Galvanometer- Empfindlichk.	Spannungs- Intervall in Volt	Ablesungen in cm.		Größe der Blei- welle in cm
11 ⁴⁰	1/50	0.00—1.00	2.72	22.36	19.64
11 ⁵¹	1/50	0.00—1.00	2.72	22.30	19.58
11 ⁵⁵	1/100	0.00—1.00	2.73	13.24	10.51
11 ⁵⁷	1/100	0.00—1.00	2.71	13.24	10.53
11 ⁵⁰	1/100	0.00—1.00	2.70	13.23	10.53
12 ⁰¹	1/200	0.00—1.00	2.70	8.22	5.52
12 ⁰⁴	1/200	0.00—1.00	2.70	8.22	5.52
12 ⁰⁸	1/150	0.00—1.00	2.70	10.00	7.30
12 ¹⁸	1/70	0.00—1.00	2.65	17.28	14.63

Die Alterungsgeschwindigkeit des Bleisulfats hat auch in diesem Falle nach etwa 10 bis 12 Minuten bereits stark abgenommen. Man soll also nach dem Vermischen der Flüssigkeiten etwa eine Viertelstunde warten. Nach Ablauf dieser Zeit können die Bestimmungen ohne jede Gefahr zur Ausführung gelangen.

Die Zusammenstellung bestätigt, daß die Ablesungen mit großer Genauigkeit erfolgen können. Der Unterschied zwischen zwei Ablesungen beträgt — wenn sich die Lage des reflektierten Lichtstreifchens inzwischen nicht ändert — in den meisten Fällen nicht mehr als ± 0.01 cm.

Man sieht aber auch, daß die bei einer bestimmten Galvanometer-Empfindlichkeit erhaltenen Ablesungswerte nicht ohne weiteres auf eine andere Galvanometer-Empfindlichkeit umgerechnet werden können. Multipliziert man die bei 1/100 Galvanometer-Empfindlichkeit erhaltene Wellengröße von rund 10.52 cm durch zwei, so erhält man 21.04 cm statt der empirisch gefundenen Wellengröße von 19.60 cm. Dividiert man die letztere Zahl durch zwei, so erhält man eine Wellengröße von 9.80 cm an Stelle der empirisch gefundenen Wertzahl von 10.52 cm. Rechnet man also eine, bei kleinerer Empfindlichkeit erhaltene Wertzahl auf eine größere Empfindlichkeit über, so ist die rechnerisch gefundene Zahl stets größer, als die empirisch gefundene. Rechnet man aber eine, bei größerer Empfindlichkeit erhaltene Wellengröße auf eine kleinere Empfindlichkeit um, so erhält man stets kleinere Werte.

Dieser Umstand steht mit der spezifischen Wellengestalt im Zusammenhang. Bei der Bestimmung der Bleiwelle zwischen den Potentialwerten 0.00 und 1.00 Volt wird nicht nur die eigentliche Bleiwelle, d. h. der vertikale Stromanstieg aufgenommen, sondern es gelangen auch die Diffusionsströme vor und nach der Bleiwelle zur Aufnahme. Während dem die eigentliche Welle ihre

Größe proportional der Konzentration und der Galvanometer-Empfindlichkeit verändert, stellen die Diffusionsströme mehr oder weniger konstante Größen vor, welche zwar leicht berechnet werden können, da aber die Umrechnung eines Wertes auf andere Empfindlichkeiten immer Fehlerquellen in sich birgt, verzichte ich stets auf derartige Umrechnungen und nehme die Bestimmung sowohl der zu bestimmenden-, wie der Meßlösung stets bei ein- und derselben Empfindlichkeit vor.

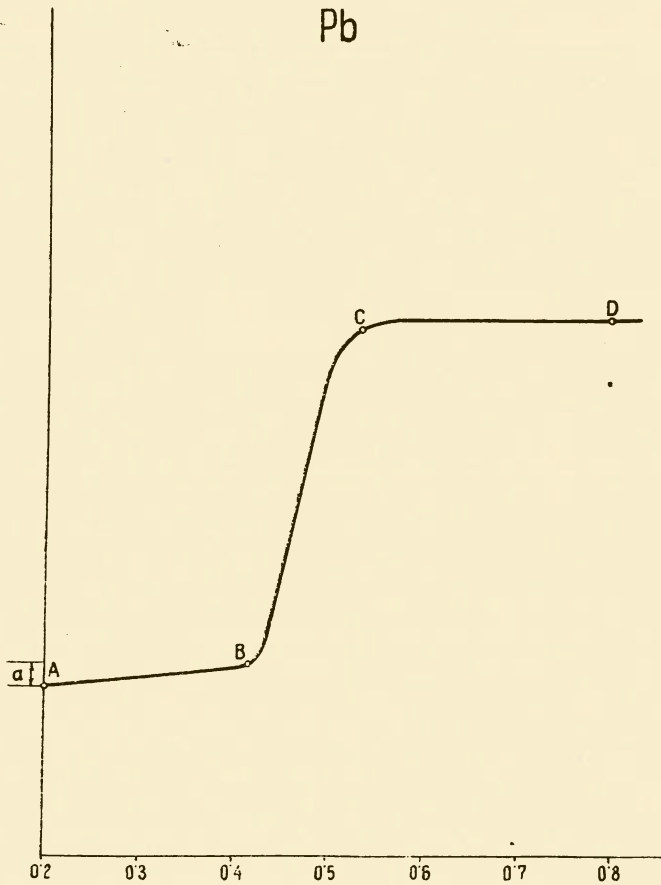


Abb. 4.

In Abbildung 4. stellen die Wellenteile A—B und C—D die Diffusionsströme, der Wellenabschnitt B—C aber die eigentliche Bleiwelle dar. Während sich der Wellenabschnitt B—C praktisch proportional mit der Konzentration verändert, folgt der Neigungswinkel des Wellenabschnittes A—B bedeutend langsamer der etwaigen Konzentrations-Zunahme und der damit Hand in Hand

gehenden Größenzunahme der eigentlichen Bleiwelle, so daß der Höhenunterschied zwischen den Punkten A und B = „a“ zwischen ziemlich weiten Konzentrationsgrenzen praktisch konstant bleibt.

Dieser Nachteil könnte nur dadurch behoben werden, daß man die Größe der Bleiwelle immer zwischen den Punkten B und C bestimmt, was aber aus praktischen Gründen schwer durchzuführen ist. In letzterem Falle müßte man nämlich bei jeder Bestimmung eine teilweise Wellenanalyse vornehmen und die Endpunkte der Welle nach der Methode der „gleichen Geschwindigkeiten“ bestimmen. Hiedurch würde man aber bedeutende Vorteile des neuen Verfahrens aufgeben und besonders die außerordentlich rasche und sichere Durchführung der Bestimmung sehr nachteilig beeinflussen. Ich habe also — wie wir weiter unten sehen werden — ganz andere Maßnahmen getroffen.

Die Konzentrationsproportionalität der Welle wird aber nicht nur dadurch beeinflußt, daß man die Welle *zwischen weiteren Spannungsgrenzen* aufnimmt, sondern in erster Linie durch die verhältnismäßig große *Löslichkeit des Bleisulfat-Niederschlages*. Ich habe bereits oben erwähnt, daß sich kleinere Sulfat-Konzentrationen — bis zu etwa 100 mg SO_3 pro Liter Untersuchungswasser — auf polarographischem Wege praktisch garnicht bestimmen lassen, da man entweder überhaupt keine-, oder nur eine sehr mäßige Verminderung der Wellengröße feststellen kann.

Diese sehr bedeutende Löslichkeit des Bleisulfat-Niederschlages bedeutet eine, hauptsächlich von den Flüssigkeitsmengen abhängende Konstante, welche besonders bei kleineren Sulfatmengen sehr störend wirkt.

Eben die genannten Schwierigkeiten haben mich dazu bewogen, mit all diesen „Zeitkonstanten“, „Löslichkeitskonstanten“, „Temperaturkonstanten“, „Empfindlichkeits-Umrechnungskonstanten“, etc., etc., endgültig abzurechnen und solche Vorkehrungen zu treffen, welche alle Fehlerquellen wirksam ausschalten und eine bequeme, rasche und dabei immer verlässliche Bestimmung der Wellengröße gestatten.

Zur Klärung der Löslichkeitsfrage des Bleisulfat-Niederschlages bzw. zur Bestimmung der Anwendbarkeits-Grenze des polarographischen Verfahrens habe ich nachstehende Versuche durchgeführt:

No. 1. Ein Gemisch von 10 ccm „Grundlösung F“ (mit genau 2 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Gehalt pro Liter) und 10 ccm destillierten Wassers wurde bei einer Galvanometer-Empfindlichkeit von 1/70, Ak-

kumulatorspannung von 3 Volt, zwischen den Spannungswerten 0.00 und 1.00 Volt aufgenommen.

Die Größe der reinen Bleiwelle wurde zu

$$114.9 \text{ mm}$$

gefunden. Nun wurden 10 ccm derselben Grundlösung mit einer wässerigen Kaliumsulfat-Lösung von 0.2 mg SO_3 -Gehalt pro 10 ccm vermischt und die Aufnahme unter den obigen Verhältnissen wiederholt.

Die Größe der Bleiwelle wurde auch diesmal zu

$$114.9 \text{ mm}$$

gefunden, so daß also 0.2 mg SO_3 in 20 ccm wässerigen Flüssigkeit polarographisch noch nicht bestimmt werden können.

No. 2. Das Gemisch von 10 ccm der „Grundlösung F“ (mit genau 1 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Gehalt pro Liter) und 10 ccm destillierten Wassers wurde bei einer Galvanometer-Empfindlichkeit von 1/30, Akkumulatorspannung von 3 Volt, zwischen den Spannungswerten 0.00 und 1.00 Volt aufgenommen.

Die Größe der reinen Bleiwelle wurde zu

$$186.2 - 48.7 = 137.5 \text{ mm}$$

gefunden.

Hierauf wurde an Stelle des destillierten Wassers 0.2 mg SO_3 — in Form von Kaliumsulfat in 10 ccm dest. Wasser gelöst — hinzugefügt und die Aufnahme wiederholt.

Die Größe der Welle wurde zu

$$186.2 - 48.7 = 137.5 \text{ mm}$$

bestimmt. Die Bleiwelle wurde also durch den Sulfatgehalt noch nicht verkürzt.

Hierauf wurden 10 ccm der obigen Grundlösung mit 10 ccm wässerigen Kaliumsulfats von 0.4 mg SO_3 -Gehalt vermischt und wie oben aufgenommen. Die Welle wurde zu

$$186.7 - 48.7 = 138.0 \text{ mm}$$

gefunden. Die Welle hat also — statt abzunehmen — noch etwas (infolge einer geringen Temperaturerhöhung) zugenommen.

Nun wurden 10 ccm der Grundlösung mit 10 ccm einer Kaliumsulfat-Lösung von 0.6 mg SO_3 -Gehalt vermischt und wie oben aufgenommen. Die Welle wurde zu

$$187.0 - 48.6 = 138.4 \text{ mm}$$

gefunden.

Nun wurde ein weiterer Versuch mit einer Kaliumsulfat-Lösung von 0.8 mg SO_3 -Gehalt durchgeführt und die Größe der Welle zu

$$187.5 - 48.8 = 138.7 \text{ mm}$$

gefunden. Wie man sieht, verursachte die Temperaturerhöhung eine geringe Zunahme der Wellengröße, wobei aber nicht der kleinste Einfluß des Sulfatgehaltes festgestellt werden konnte.

No. 3. 10 ccm Grundlösung F (Bleinitrat-Gehalt 3.1 g pro Liter) wurden bei einer Galvanometer-Empfindlichkeit von 1/100 und Akkumulatorspannung von 3 Volt zwischen den Spannungswerten 0.00 und 1.00 Volt im Gemisch mit 10 ccm destillierten Wassers aufgenommen.

Die reine Bleiwelle wurde zu

$$140.6 - 10.2 = 130.4 \text{ mm}$$

gefunden.

Nun wurde bei genau denselben Verhältnissen ein Gemisch von 10 ccm der obigen Grundlösung und 10 ccm einer wässrigen Kaliumsulfat-Lösung von 0.2 mg SO_3 -Gehalt aufgenommen.

Die Bleiwelle wurde zu

$$139.8 - 8.7 = 131.1 \text{ mm}$$

gefunden.

Hierauf wurde dasselbe Gemisch, jedoch mit einem SO_3 -Gehalt von 0.4 mg, aufgenommen. Die Größe der Bleiwelle war:

$$139.2 - 8.0 = 131.2 \text{ mm}$$

gefunden.

Dann wurde dasselbe Gemisch, jedoch mit 0.6 mg SO_3 , geprüft und die Welle zu

$$138.4 - 7.4 = 131.0 \text{ mm}$$

gefunden.

Endlich wurde dasselbe Gemisch mit einem SO_3 -Gehalt von 0.8 mg aufgenommen und die Größe der Welle zu

$$132.3 - 7.0 = 125.3 \text{ mm}$$

gefunden.

Bei dieser letzten Bestimmung war also die Reaktion des gegenwärtigen Sulfats bereits fühlbar, d. h. bei einer *Elektrolytmenge von rund 20 ccm kann eine SO_3 -Menge von etwa 0.8 mg bereits polarographisch bestimmt werden, falls man mit Grundlösungen arbeitet, welche mehr als 3 g Bleinitrat pro Liter enthalten*. Das Verhältnis von Grundlösung und Untersuchungslösung muß hierbei zu 1 : 1 gewählt werden und man soll bei der Ausführung der Bestimmung die oben angegebenen Versuchsbedingungen einhalten.

Liegt also ein Untersuchungswasser mit einem SO_3 -Gehalt von etwa 80 mg pro Liter vor, so kann der Sulfatgehalt durch Vermischen von 10 ccm des Untersuchungswassers mit 10 ccm Grundlösung bereits bestimmt werden, doch soll man womöglich

nicht unterhalb dieser Grenze gehen, da sonst die wellenverkürzende Wirkung des Sulfatgehaltes zu klein wird und man keine verlässlichen Werte mehr erhält.

Nach Feststellung der Alterungsgeschwindigkeit des Bleisulfat-Niederschlages und der ungefähren Anwendungsgrenze des polarographischen Verfahrens bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes der verschiedenen Wässer hat mich besonders die *Proportionalität der Welle* bei verschiedenen Konzentrationen, verschiedenen Galvanometer-Empfindlichkeiten, verschiedenen Potentialintervallen, verschiedenen Temperaturen und bei längeren Zeitintervallen, etc., interessiert.

Ich habe mir für die Zwecke dieser Versuche sechs verschiedene Kaliumsulfat-Lösungen vorbereitet. Lösung No. 1 enthielt 1 mg SO_3 pro 10 ccm, Lösung No. 2. enthielt 2 mg pro ccm, usw. Zu jedem Versuche wurden 10 ccm „Grundlösung F“ und 10 ccm der betreffenden Kaliumsulfat-Lösung genommen. Die Lösungen wurden bei Verwendung von Normalpipetten in das Elektrolysengefäß gebracht, gut vermischt und — wo nicht anders angegeben — nach halbstündigem Stehen untersucht.

Erste Versuchsreihe:

Es wurden 5 Bestimmungen bei Galvanometer-Empfindlichkeit 1/100, Akkumulatorspannung 5 Volt und Spannungsintervall 0.00—1.00 Volt ausgeführt.

Die erste Lösung wurde durch Vermischen von 10 ccm „Grundlösung F“ und 10 ccm dest. Wassers hergestellt und lieferte die reine, unverkürzte Bleiwelle.

Die zweite Lösung enthielt ein Gemisch von 10 ccm „Grundlösung F“ und 10 ccm einer Kaliumsulfatlösung von 1 mg SO_3 -Gehalt und lieferte eine, bereits verkürzte Bleiwelle.

Die dritte, vierte und fünfte Lösung enthielt je 10 ccm „Grundlösung F“ im Gemisch mit je 10 ccm einer 2-, 3 und 4 mg SO_3 enthaltenden Kaliumsulfat-Lösung.

Die Versuchsergebnisse sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

No.	Grundlösung F	K_2SO_4 -Lösung	Größe der Bleiwelle mm	Unterschied mm	Umrechnungsfaktor
1.	10 ccm	—	126.0	—	—
		10		
2.	10 ccm + 10 ccm	(1 mg SO_3)	116.012.101.210
		12.1		

No.	Grund- lösung F	K ₂ SO ₄ -Lösung	Größe der Blei- welle mm	Unterschied mm	Umrechnungs- faktor
3.	10 ccm	+ 10 ccm (2 mg SO ₃)	103.9	1.239
				15.0
4.	10 ccm	+ 10 ccm (3 mg SO ₃)	88.9	1.136
				13.2
5.	10 ccm	+ 10 ccm (4 mg SO ₃)	75.7		

Dieselben Lösungen wurden eine halbe Stunde später, unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen, jedoch zwischen den Spannungswerten 0.00 und 1.00 Volt aufgenommen. Die Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Zusammenstellung enthalten:

No.	Grund- lösung F	K ₂ SO ₄ -Lösung	Größe der Blei- welle mm	Unterschied mm	Umrechnungs- faktor
1.	10 ccm	—	123.8	9.3
2.	10 ccm	+ 10 ccm (1 mg SO ₃)	114.5	1.129
				10.5
3.	10 ccm	+ 10 ccm (2 mg SO ₃)	104.0	1.580
				16.6
4.	10 ccm	+ 10 ccm (3 mg SO ₃)	87.4	1.394
				11.9
5.	10 ccm	+ 10 ccm (4 mg SO ₃)	75.5		

Nun wurden nach halbstündigem Stehen dieselben Lösungen wie oben, jedoch bei einer Galvanometerempfindlichkeit von 1/200 aufgenommen. Die Untersuchungsergebnisse seien nachstehend wiedergeben:

No.	Grund- lösung F	K ₂ SO ₄ -Lösung	Größe der Blei- welle mm	Unterschied mm	Umrechnungs- faktor
1.	10 ccm	—	65.6	4.3
2.	10 ccm	+ 10 ccm (1 mg SO ₃)	61.3	1.209
				5.2
3.	10 ccm	+ 10 ccm (2 mg SO ₃)	56.1	1.730
				9.0
4.	10 ccm	+ 10 ccm (3 mg SO ₃)	47.1	1.430
				6.7
5.	10 ccm	+ 10 ccm (4 mg SO ₃)	40.4		

Zuletzt wurden nach erneutem halbstündigem Stehen dieselben Lösungen bei einer Galvanometer-Empfindlichkeit von $1/400$ aufgenommen. Die Ablesungen lieferten nachstehende Werte:

No.	Grundlösung F	K ₂ SO ₄ -Lösung	Größe der Bleiwelle mm	Unterschied mm	Umrechnungsfaktor
1.	10 ccm	—	33.8		
				3.1
2.	10 ccm + 10 ccm	(1 mg SO ₃)	30.7	1.064
				3.3
3.	10 ccm + 10 ccm	(2 mg SO ₃)	27.4	1.333
				4.4
4.	10 ccm + 10 ccm	(3 mg SO ₃)	23.0	1.128
				3.9
5.	10 ccm + 10 ccm	(4 mg SO ₃)	19.1		

Die allgemeine Betrachtung der Wellenlängen zeigt, daß die Größe der Bleiwelle mit der Zeit — erwartungsgemäß — abnimmt. In dieser Abnahme der Wellengröße kann jedoch keine Gesetzmäßigkeit erkannt werden. An einer Stelle zeigt sogar die zeitlich spätere Aufnahme eine etwas größere Welle, als die frühere. Man soll also den Zeit-Faktor in allen Fällen streng berücksichtigen und — wie wir später sehen werden — die zur Aufnahme vollkommen vorbereiteten Gemische je länger stehen lassen. Dieses längere Stehenlassen verfolgt doppelten Zweck: die möglichste Stabilisierung der Wellengröße und die Aufnahme derselben Temperatur.

Auch die Proportionalität der Wellengrößen ist keine gesetzmäßige. Selbstverständlich ist der Größenunterschied zwischen den Bleiwellen der Lösungen No. 1 und No. 2 immer der kleinste, weil ja ein verhältnismäßig sehr großer Teil des Bleisulfat-Niederschlages in gelöstem Zustande gegenwärtig ist. Man sollte aber meinen, daß die Unterschiede zwischen den Lösungen 2 und 3, dann 3 und 4 und endlich zwischen 4 und 5 gleich groß ausfallen würden. Die genaue Betrachtung der spezifischen Gestalt der Bleiwelle, — z. B. in Abbildung 4 — sowie die Untersuchung der Phasen-Gleichgewichte, wie endlich die Beobachtung der Mechanik der Wellenaufnahme nach dem neuen Verfahren erklärt uns sofort, warum die Wellenproportionalität keine gesetzmäßige sein kann.

Die Betrachtung der Wellengrößen zeigt, daß dieselben bis

zur Lösung No. 4 zunehmen, worauf die letzte Lösung wieder eine Abnahme zeigt. Diese Gesetzmäßigkeit ist aus der nachstehenden Zusammenstellung errichtlich:

Lösung No.	1/100 (0.0—1.0 V)	1/100 (0.0—0.8 V)	1/200	1/400
1.	126.0	123.8	65.6	33.8
2.	116.0	114.5	61.3	30.7
3.	103.9	104.0	56.1	27.4
4.	88.9	87.4	47.1	23.0
5.	75.7	75.5	40.4	19.1

Diese Zunahme der Wellen darf natürlich nicht im absoluten Sinne verstanden werden, sondern kommt nur in den Wellenunterschieden zum Ausdruck. Diese Unterschiede sind:

	1/100 (0—1 V)	1/100 (0—0.8 V)	1/200	1/400
Zwischen den Lösungen 1. und 2.:	10.0	9.3	4.3	3.1
„ „ „ 2. „ 3.:	12.1	10.5	5.2	3.3
„ „ „ 3. „ 4.:	15.0	16.6	9.0	4.4
„ „ „ 4. „ 5.:	13.2	11.9	6.7	3.9

Wie man sieht, ist die Zunahme der Wellengrößen-Unterschiede bis zur Lösung No. 4 bei allen vier Versuchsreihen regelmäßig feststellbar.

Ich habe bereits erwähnt, daß die Wellengrößen-Unterschiede zwischen den Lösungen 1. und 2. bereits aus Löslichkeitsrücksichten die kleinsten sein müssen, da ja ein beträchtlicher Teil der hinzugefügten Sulfatmenge in ionisiertem Zustande gegenwärtig ist und nur die unlöslich vorhandene Sulfatmenge ihre wellenverkleinernde Wirkung äußert.

Bei den Wellenunterschied-Zunahmen zwischen den Lösungen 2 und 3 kommt teilweise die abermalige Zunahme der Konzentration der löslichen Sulfat-Ionen, teilweise aber bereits die veränderte Wellengestalt zum Ausdruck. Während nämlich die eigentliche Welle praktisch parallel zur Ordinatenachse verläuft, liegen die Diffusionsströme beinahe parallel zur Abscissenachse. (Vgl. die Wellengestalt in Abb. 4.)

Da die Bestimmung der Wellengröße parallel zur Ordinatenachse vorgenommen wird, kommt die wellenverkleinernde Wirkung der zur Bleilösung hinzugefügten Sulfatmenge hauptsächlich in den mittleren, also ebenfalls parallel zur Ordinatenachse verlaufenden Teilen der Bleiwelle zur Geltung. Man kann sich

die Mechanik der Wellenverkürzung so vergegenwärtigen, als ob kleinere Sulfatmengen hauptsächlich den oberen, gekrümmten Teil der Bleiwelle angreifen bzw. verwischen würden, während bei größeren Sulfatmengen bereits der steile Wellenanstieg in Mitleidenschaft gezogen werden würde. Je größer der Winkel, welchen der steile Wellenteil, also die eigentliche Bleiwelle, mit der Ordinatenachse, also mit der Ablesungsrichtung, bildet, desto größere Unregelmäßigkeiten wird man zu erwarten haben.

Es konnte aber durch einwandfrei Zeitversuche festgestellt werden, daß die größten Unregelmäßigkeiten in der Wellenproportionalität durch die Alterungserscheinungen des Bleisulfat-Niederschlages verursacht werden.

Nachstehend will ich die Resultate solcher Zeitversuche mitteilen. Sämtliche Messungen wurden bei 1/100 Galvanometer-Empfindlichkeit, zwischen den Potentialwerten 0.00 und 0.8 ausgeführt.

Zweite Versuchsreihe:

No.	Grundlösung F	K ₂ SO ₄ -Lösung	Größe der Bleiwelle	Unterschied zwischen 2 benachbarten Wellen	Abweichungen der Unterschiede
1.	10 ccm	—	121.2		
			 6.2	
2.	10 ccm	+ 10 ccm (1 mg SO ₃)	115.0	 6.4
			 12.6	
3.	10 ccm	+ 10 ccm (2 mg SO ₃)	102.4	 1.9
			 14.5	
4.	10 ccm	+ 10 ccm (3 mg SO ₃)	87.9	 1.4
			 13.1	
5.	10 ccm	+ 10 ccm (4 mg SO ₃)	74.8	 0.2
			 12.9	
6.	10 ccm	+ 10 ccm (5 mg SO ₃)	61.9	 2.0
			 10.9	
7.	10 ccm	+ 10 ccm (6 mg SO ₃)	51.0		

Alle Bleiwellen wurden nach halbstündigem Stehenlassen des Flüssigkeitgemisches aufgenommen.

Die Bestimmungen wurden nach abermaligem halbstündigem Stehen wiederholt. Die Resultate der Messungen sind nachstehend wiedergeben:

No.	Grund- lösung F	K ₂ SO ₄ - Lösung	Größe der Bleiwelle	Unterschied zwi- schen 2 benach- barten Wellen	Abweichungen der Unter- schie
1.	10 ccm	+ 10 ccm (dest. H ₂ O)	123.0 6.6	
2.	10 ccm	+ 10 ccm (1 mg SO ₃)	116.4 13.4	6.8
3.	10 ccm	+ 10 ccm (2 mg SO ₃)	103.0 14.3	0.9
4.	10 ccm	+ 10 ccm (3 mg SO ₃)	88.7 13.5	0.8
5.	10 ccm	+ 10 ccm (4 mg SO ₃)	75.2 13.5	0.0
6.	10 ccm	+ 10 ccm (5 mg SO ₃)	61.7 11.4	2.1
7.	10 ccm	+ 10 ccm (6 mg SO ₃)	50.3		

Die Bestimmungen wurden nach 24-stündigem Stehen ein drittes Mal wiederholt. Die Resultate dieser dritten Versuchsreihe seien in nachstehender Zusammenstellung angeführt:

No.	Grund- lösung F	K ₂ SO ₄ - Lösung	Größe der Bleiwelle	Unterschied zwi- schen 2 benach- barten Wellen	Abweichungen der Unter- schie
1.	10 ccm	--	115.6 10.6	
2.	10 ccm	+ 10 ccm (1 mg SO ₃)	105.0 11.7	1.1
3.	10 ccm	+ 10 ccm (2 mg SO ₃)	95.3 12.5	0.8
4.	10 ccm	+ 10 ccm (3 mg SO ₃)	80.8 11.8	0.7
5.	10 ccm	+ 10 ccm (4 mg SO ₃)	69.0 12.0	0.2
6.	10 ccm	+ 10 ccm (5 mg SO ₃)	57.0 12.4	0.4
7.	10 ccm	+ 10 ccm (6 mg SO ₃)	44.6		

Die Versuche zeigen eindeutig, daß die Proportionalität der Wellengrößen mit der Zeit, d. h. beim Stehen der Lösungsmische, zunimmt. Die Unterschiede zwischen je zwei benachbarten Wellen werden immer gleichmäßiger und die Abweichungen der

Unterschiede werden immer kleiner. Um die Zunahme der Wellenproportionalität noch besser zu veranschaulichen, will ich die Abweichungen der Wellenunterschiede parallel darstellen:

Nach halbstündigem Stehen	Nach einstündigem Stehen	Nach 24-stündigem Stehen
6.4 mm	6.8 mm	1.1 mm
1.9 „	0.9 „	0.8 „
1.4 „	0.8 „	0.7 „
0.2 „	0.0 „	0.2 „
2.0 „	2.1 „	0.4 „

Die Abweichungen der Wellenunterschiede nehmen also mit der Zeit stufenweise ab. Während man nach halbstündigem Stehen noch Abweichungen von beinahe 2.0 mm feststellen kann, sinken dieselben nach einstündigem Stehen bereits unter 1.0 mm — die erste und letzte Abweichung natürlich ausgenommen! — und betragen nach 24-stündigem Stehen bloß einige Zehntelmillimeter. Hiezu will ich noch bemerken, daß diese Messungen noch in die erste Versuchsperiode fallen, als die Wellengrößen noch mit seitlich verschiebbaren Metallzeigern festgestellt wurden und die Meßleiste nur Millimeter-Einteilung besaß. Der Zehntelmillimeter-Glasstab nebst Fernrohrablesung wurde erst später aufmontiert.

Merkwürdigerweise nähern sich aber nach 24-stündigem Stehen *alle* Wellenunterschiede. Besonders auffallend erscheint die Abnahme der ersten Welle. Sie wurde nach halbstündigem Stehen zu 121.2 mm gefunden. Nach einer weiteren halben Stunde nahm ihre Größe noch zu und die Ablesung ergab 123.0 mm. Den nächsten Tag fand ich aber bloß 115.6 mm. Scheinbar haben also auch in der reinen Bleilösung Reaktionen stattgefunden, welche in der Abnahme der Blei-Ionen zum Ausdruck kommen.

Man kann also die Versuchsergebnisse darin zusammenfassen, daß die Proportionalität der Wellen mit der Zeit ganz bedeutend zunimmt: die stufenweise Zunahme des Sulfatgehaltes kommt in der stufenweisen Abnahme der Bleiwelle zum Ausdruck. Man erhält den Eindruck, als ob mit der Zeit alle Resultate der unerwünschten Nebenreaktionen — die Alterungserscheinungen des Bleisulfat-Niederschlags mit hinzugerechnet — verwischt werden würden.

Die früher mitgeteilten Versuche zeigten bereits, daß die Nebenreaktionen in den ersten 10 bis 12 Minuten nach dem Vermischen der Flüssigkeiten die größte Reaktionsgeschwindigkeit besaßen und daß die Größe der Bleiwelle nach Verlauf dieser

Zeit nur mehr sehr mäßig abnimmt. Die letzten Versuche zeigten aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sogar noch nach der ersten halben Stunde eine merkliche ist. Man wird also gut tun — wenn keine besonderen Ursachen zur raschen Bestimmung der Bleiwellen vorliegen — die Flüssigkeiten nach dem Vermischen längere Zeit hindurch der Ruhe überzulassen. Falls die Bestimmungen rasch durchgeführt werden müssen, so läßt man das Gemisch etwa eine Viertelstunde lang stehen und nimmt dann die Bestimmung mit der Uhr in der Hand möglichst so vor, daß sowohl die zu bestimmende Lösung, wie die zum Vergleich ausgewählte Meßlösung in gleichen Zeitabschnitten nach dem Vermischen zur Untersuchung gelangen.

In einer weiteren Versuchsreihe habe ich die physikalischen Verhältnisse der Sulfatbestimmung der näheren Untersuchung unterworfen und diejenigen Bedingungen zu erforschen gesucht, durch welche die sachgemäße, verlässliche und genaue Bestimmung des Sulfatgehaltes einer unbekanntes Lösung bedingt wird.

Es war zunächst die Frage, was für ein Zusammenhang zwischen den, in ein- und derselben Lösung, jedoch mit verschiedenen Galvanometerempfindlichkeiten erhaltenen Wellengröße erkannt werden kann?

Es wurden drei verschiedene Lösungen hergestellt. Die erste Lösung („No. 1.“) enthielt 20 ccm „Grundlösung F“ und 5 ccm einer 0.01-molaren Kaliumsulfatlösung.

Die zweite Lösung („No. 2.“) wurde durch Vermischen von 20 ccm „Grundlösung F“ mit 5 ccm einer 0.02-molaren Kaliumsulfat-Lösung hergestellt.

Die dritte Lösung endlich wurde durch Vermischen von 20 ccm „Grundlösung F“ und 5 ccm einer 0.03-molaren Kaliumsulfatlösung erhalten.

Die Versuchsergebnisse sind aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich:

Dritte Versuchsreihe:

Lösung No.	Galvanometer-Empfindlichkeit	Spannungs-Intervall V.	Ablösungen cm		Wellengröße cm
1.	1/200	0.00—1.00	3.78	11.51	7.74
1.	1/150	0.00—1.00	3.59	13.68	10.09
1.	1/100	0.00—1.00	3.54	18.08	14.54
1.	1/70	0.00—1.00	3.48	23.50	20.02

Lösung No.	Galvanometer-Empfindlichkeit	Spannungs-Intervall V.	Ablesungen cm		Wellengröße cm
2.	1/200	0.00—1.00	3.40	9.19	5.79
2.	1/150	0.00—1.00	3.39	10.96	7.57
2.	1/100	0.00—1.00	3.37	14.33	10.96
2.	1/70	0.00—1.00	3.34	18.47	15.13
2.	1/50	0.00—1.00	3.32	23.76	20.44
3.	1/200	0.00—1.00	3.28	6.50	3.22
3.	1/150	0.00—1.00	3.25	7.68	4.43
3.	1/100	0.00—1.00	3.23	9.88	6.65
3.	1/70	0.00—1.00	3.21	12.38	9.17
3.	1/50	0.00—1.00	3.19	15.72	12.53
3.	1/40	0.00—1.00	3.19	18.47	15.28
3.	1/30	0.00—1.00	3.19	22.88	19.69

Der Zusammenhang zwischen den, in ein- und derselben Lösung, jedoch bei verschiedenen Galvanometer-Empfindlichkeiten erhaltenen Wellengrößen kann dadurch hervorgehoben werden, daß man die, bei einer bestimmten Galvanometer-Empfindlichkeit erhaltenen Wertzahlen auf alle anderen Empfindlichkeiten umrechnet. Wenn man z. B. erfahren will, wie Groß ein, bei Galv. Empf. 1/200 erhaltener Wert bei Galv. Empf. 1/150 sein dürfte, so dividiert man die betreffende Zahl durch 150 und multipliziert den erhaltenen Quotienten mit 200.

Nach den gesagten erhält man im Falle der Lösung No. 1 aus der, bei Galv. Empf. 1/200 erhaltenen Wellengröße von 7.73 cm durch Umrechnung:

Nach den gesagten erhält man im Falle der Lösung No. 1 aus der, bei Galv. Empf. 1/200 erhaltenen Wellengröße von 7.73 cm durch Umrechnung

auf Galv. Empf. 1/150 10.50 cm,
 „ „ „ 1/100 15.46 „ „
 „ „ „ 1/70 20.80 „ „

Aus der, bei Galv. Empf. 1/150 erhaltenen Wellengröße von 10.09 cm erhält man durch Umrechnung:

auf Galv. Empf. 1/200 7.56 cm,
 „ „ „ 1/100 15.13 „ „
 „ „ „ 1/70 21.60 „ „

Aus der, bei Galv. Empf. 1/100 erhaltenen Wellengröße von 14.54 cm erhält man durch Umrechnung:

auf Galv. Empf. 1/200	7.27 cm,
„ „ „ 1/150	9.69 „ ,
„ „ „ 1/70	20.77 „ .

Endlich erhält man aus der, bei Galv. Empf. 1/70 erhaltenen Wellengröße von 20.02 cm durch Umrechnung:

auf Galv. Empf. 1/200	7.00 cm,
„ „ „ 1/150	9.34 „ ,
„ „ „ 1/100	14.01 „ .

Die Zusammenstellung wird noch übersichtlicher, wenn man die zusammengehörenden Werte unter einander schreibt:

Gefunden	B e r e c h n e t a u f			
	1/200	1/150	1/100	1/70
bei 1/200 zu 7.73	7.73	10.30	15.46	20.80
bei 1/150 zu 10.09	7.56	10.09	15.13	21.60
bei 1/100 zu 14.54	7.27	9.69	14.54	20.77
bei 1/70 zu 20.02	7.00	9.34	14.01	20.02

Wie wir sehen, treten zwischen den zusammengehörenden, in derselben vertikalen Kolonne befindlichen Werten bedeutende Unterschiede auf. In jeder Kolonne nehmen die Werte nach unten zu ab.

Der größte Wert für die Galvanometer-Empfindlichkeit 1/200 ist die empirisch gefundene Wellengröße von 7.73 cm. Berechnet man die, der Empfindlichkeit 1/200 entsprechende Zahl aus dem, bei 1/150 empirisch gefundenen Wert 10.09, so findet man die Wertzahl 7.56. Berechnet man dann denselben Wert aus der, bei 1/100 empirisch gefundenen Zahl 14.54, so resultiert die Zahl 7.27. Berechnet man endlich diesen Wert aus der, bei 1/70 empirisch gefundenen Zahl 20.02, so ergibt sich die Zahl zu 7.00

Aus obigen Zahlen kann nachstehende Gesetzmäßigkeit entnommen werden:

Am größten sind die bei den kleinsten Galvanometer-Empfindlichkeiten gefundenen, bzw. aus solchen Werten berechneten Wellengrößen und die kleinsten Werte sind immer diejenigen, welche bei den größten Galvanometer-Empfindlichkeiten gefunden, bzw. aus solchen Werten berechnet wurden. Bei der Umrechnung der Wellengrößen auf andere Galvanometer-Empfindlichkeiten müssen demnach ganz bestimmte Umrechnungsfaktoren

zur Anwendung gelangen. Rechnet man eine, bei kleinerer Galvanometer-Empfindlichkeit gefundene Zahl auf eine größere Empfindlichkeit um, so dividiert man den berechneten Wert durch den entsprechenden Faktor. Rechnet man in eine kleinere Empfindlichkeit um, so wird man die berechnete Zahl durch den gefundenen Faktor multiplizieren müssen.

Dividiert man in jeder vertikalen Empfindlichkeits-Kolonne der obigen Tabelle den obersten, größten Wert durch den kleinsten, so wird man finden, daß die gefundenen Quotienten praktisch übereinstimmen. Dividiert man z. B. die Zahl 7.73 der ersten Kolonne ($1/200$) durch die letzte Zahl dieser Kolonne, d. h. durch 7.00, so erhält man den Quotienten 1.104. Denselben Quotienten erhält man aus den Werten 10.30 und 9.34 der zweiten-, aus den Zahlen 15.46 und 14.01 der dritten- und aus den Werten 20.80 und 20.02 der letzten Empfindlichkeits-Kolonne.

Dividiert man die Differenz der in der dritten Versuchsreihe angewandten Galvanometer-Empfindlichkeiten, also $200 - 70 = 130$, durch 13, und den Bruchwert des Quotienten 1.104, also 104, ebenfalls durch 13, so erhält man den, auf 10 Empfindlichkeits-Einheiten bezogenen Umrechnungsfaktor zu

1.008.

Mit Hilfe dieses Quotienten kann man alle, in den Bereich der obigen Versuchsreihe fallenden Werte aus den, bei anderen Empfindlichkeiten empirisch gefundenen, mit großer Wahrscheinlichkeit berechnen.

Hat man z. B. eine Bleiwelle bei den, in der dritten Versuchsreihe bekanntgegebenen Versuchsbedingungen bei einer Galvanometer-Empfindlichkeit von $1/70$ zu 20.02 cm gefunden und will man diesen Wert in den, für die Galvanometer-Empfindlichkeit $1/200$ entsprechenden Wert umrechnen, so multipliziert man 0.008 mit 13 und multipliziert den für 7.00 cm berechneten Wert mit 1.104. Man erhält auf diese Weise statt des berechneten Wertes 7.00, den empirisch als richtig erkannten Wert 7.73 cm.

Für die Lösung No. 23. erhält man in der bereits bekannten Weise die nachstehenden Empfindlichkeitswerte:

Gefunden	B e r e c h n e t				
$1/200$	$1/200$	$1/150$	$1/100$	$1/70$	$1/50$
5.79	5.79	7.72	11.58	16.54	23.16
$1/150$					
7.57	5.67	7.57	11.35	16.21	22.71
$1/100$					

Gefunden		B e r e c h n e t			
10.96	5.48	7.30	10.96	15.60	21.92
1/70					
15.13	5.29	7.06	10.58	15.15	21.16
1/50					
20.44	5.11	6.81	10.22	14.60	20.44

Und für die Lösung No. 3.:

Gefunden			B e r e c h n e t				
1/200	1/200	1/150	1/100	1/70	1/50	1/40	1/30
3.22	5.22	4.29	6.44	9.20	12.88	16.10	21.46
1/150							
4.43	3.32	4.43	6.64	9.49	13.29	16.60	22.15
1/100							
6.65	3.32	4.43	6.65	9.50	13.30	16.60	22.15
1/70							
9.17	3.21	4.28	6.42	9.17	12.83	16.04	21.40
1/50							
12.53	3.13	4.17	6.26	8.95	12.53	15.65	20.85
1/40							
15.28	3.05	4.07	6.10	8.73	12.20	15.28	20.35
1/30							
19.69	2.95	3.94	5.91	8.43	11.82	14.75	19.96

Berechnet man die Umrechnungsfaktoren in der bereits bekannten Weise, so erhält man für Lösung No. 2 = 1.00886 und für die Lösung No. 3. = 0.0053.

Um verlässliche Durchschnittswerte zu erhalten, habe ich mit den Lösungen No. 1. (m/0.01 K_2SO_4), No. 2. (m/0.02 K_2SO_4) und No. 3. (m/0.03 K_2SO_4) zahlreiche Bestimmungen ausgeführt. Die Ablesungen wurden zwischen den Potentialwerten 0.00 und 1.00, bei 20° C und bei Galvanometer-Empfindlichkeiten von 1/70 und 1/150 vorgenommen.

Die erhaltenen Durchschnittswerte sind für

Lösung No. 1.	
Empfindlichkeit 1/70	21.28 cm.
„ 1/150	10.63 cm.
Lösung No. 2.	
Empfindlichkeit 1/70	15.62 cm.
„ 1/150	7.82 cm.
Lösung No. 3.	
Empfindlichkeit 1/70	10.41 cm.
„ 1/150	4.95 cm.

Der für 10 Empfindlichkeits-Einheiten berechnete Faktor beträgt bei

Lösung No. 1.	1.0087.
Lösung No. 2.	1.009.
Lösung No. 3.	1.0022.

Bei allen Bestimmungen wurden 20 ccm Grundlösung F mit je 5 ccm der Lösungen No. 1, No. 2. und No. 3. vermischt und das Gemisch genau 1 Stunde lang der Ruhe überlassen.

Die Wellenunterschiede sind:

Zwischen den Lösungen No. 1. und No. 2.:

$$1/70 = 21.28 - 15.62 = 5.66 \text{ cm.}$$

Zwischen den Lösungen No. 2. und No. 3.:

$$1/70 = 15.62 - 10.41 = 5.21 \text{ cm.}$$

Die Abweichung zwischen den Unterschieden beträgt also 0.45.

Bei Galvanometer-Empfindlichkeit 1/150 beträgt der Wellenunterschied:

Zwischen den Lösungen No. 1. und No. 2.:

$$10.63 - 7.82 = 2.81 \text{ cm.}$$

Zwischen den Lösungen No. 2. und No. 3.:

$$7.82 - 4.95 = 2.87 \text{ cm.}$$

In letzterem Falle beträgt die Abweichung zwischen den beiden Wellenunterschieden bloß 0.06 cm.

Die bei kleineren Empfindlichkeiten erhaltenen Wellen zeigen also eine bedeutend größere Proportionalität, weshalb man nach der neuen Methode nach Möglichkeit mit größeren Konzentrationen und entsprechend kleineren Empfindlichkeiten arbeiten soll. Die letztere Ausführungsweise sichert an Hand der genauen Ablesevorrichtung sehr gute Werte.

Da in 5 ccm m/0.01 K ₂ SO ₄ -Lösung	0.004803 g SO ₄ -
in 5 ccm m/0.02 „ „	0.009606 g SO ₄ -
und in 5 ccm m/0.03 „ „	0.014409 g SO ₄

enthalten sind, entspricht einer Welle von $21.28 - 10.41 = 10.87$ cm ein Sulfatgehalt von 0.009606, woraus man für 1 mm Wellenlänge

bei 1/70 Galv.-Empf. 0.00008857 g SO₄,

bei 1/150 „ 0.0001691 g SO₄

erhält.

Mit Hilfe dieser Zahlen können zwischen den obigen Werten beliebige Sulfatgehalte leicht und genau bestimmt werden.

Beispiel:

Nehmen wir an, daß 5 ccm einer unbekanntem Lösung bei obigen Versuchsbedingungen und einer Galvanometer-Empfindlichkeit von 1/150 eine 7.82 cm große Welle liefert. Wie groß ist der Sulfatgehalt?

$$10.63 - 7.82 = 2.81 \text{ cm.}$$

$$28.1 \times 0.0001691 = 0.004751.$$

$$0.004803 + 0.004751 = 0.009554 \text{ g SO}_4 \text{ 5 ccm,}$$

statt der eingewogenen Sulfatmenge von 0.009606 g. Der Unterschied beträgt also bloß 0.0001 g SO₄.

Auf Grund der mitgeteilten Versuche kann das Prinzip der zweckmäßigsten Ausführungsform des polarometrischen Verfahrens folgendermassen zusammengefaßt werden:

1. Man bereitet die Grundlösung nach den Angaben von Dr. Hans Hohn.

2. Dann werden 20 Meßlösungen mit stufenweise steigendem Gehalt von 1 bis 20 mg SO₄ pro 5 ccm bereitgestellt.

3. Die Wellengrößen der einzelnen Meßlösungen werden durch Vermischen von 20 ccm Grundlösung F und 5 ccm Meßlösung, zwischen den Potentialwerten 0.00 und 1.00 Volt, bei Galvanometer-Empfindlichkeiten von höchstens 1/150, in genau 20 Minuten nach dem Vermischen bestimmt.

4. Nun wird mit der Untersuchungsflüssigkeit in genau derselben Weise ein Orientierungsversuch in etwa 15 Minuten nach dem Vermischen der Flüssigkeiten ausgeführt.

5. Auf Grund der erhaltenen Wellengröße wählt man die nächstliegende, entsprechendste Meßlösung aus und unternimmt in genau 20 Minuten nach dem Vermischen zuerst die endgültige Bestimmung der Untersuchungsflüssigkeit, dann nach ebenfalls 20 Minuten nach dem Vermischen die Bestimmung der ausgewählten Meßflüssigkeit.

6. Wird höchste Genauigkeit erfordert, so wählt man zwei Meßlösungen — eine etwas verdünntere und eine etwas konzentriertere — aus und führt die drei Bestimmungen in möglichst rascher Reihenfolge aus. In letzterem Falle wird man die Untersuchungsflüssigkeit nochmals — gleichzeitig mit den ausgewählten Meßflüssigkeiten — einpipettieren müssen.

7. Die Berechnung des Sulfatgehaltes erfolgt auf Grund der Meßwelle mit Hilfe eines, bei der Serienbestimmung der Meßlösungen erhaltenen Umrechnungsfaktors. Dieser Faktor ist — in Anbetracht der sehr kleinen Größenunterschiede zwischen den

benachbarten Meßlösungen — meist sehr klein und sein Wert ist von kleineren Veränderungen der Untersuchungsbedingungen praktisch unabhängig.

Der oben skizzierte Arbeitsgang wurde langsam, sozusagen Schritt für Schritt, an Hand von Hunderten von Versuchsergebnissen entwickelt und sichert bei Einhaltung der Arbeitsvorschriften vorzügliche Resultate.

Das Mischverhältnis von 4 : 1 zwischen Grundlösung und Untersuchungslösung sorgt stets für einen entsprechenden Überfluß an Blei-Ionen und der nachteilige Einfluß der Ca-Ionen kommt nicht zur Geltung. Die Analysenergebnisse wurden in vielen Fällen nach dem verbesserten Verfahren von L. W. Winkler kontrolliert und es wurde in allen Fällen die größte Übereinstimmung festgestellt.

Verfügt man über eine entsprechende Zahl von Meßlösungen und weichen die Sulfatgehalte der benachbarten Meßlösungen um nicht mehr als je 1 mg von einander ab, so kann man mittlere Sulfatgehalte in Wässern mit einer Genauigkeit von etwa ± 0.00003 g bestimmen. Bei sachgemäßer Vorbereitung und vorschriftmäßiger Ausführung halte ich die Methode der polarometrischen Sulfatbestimmung für mindestens ebenso genau, wie die beste makrochemische Bestimmungsmethode.

Ist der zu erwartende Sulfatgehalt des Untersuchungswassers klein, so soll man sich nach der Schnellmethode von Winkler überzeugen, ob die polarometrische Bestimmung überhaupt durchführbar sei.

Die polarometrische Methode eignet sich vorzüglich für die Untersuchung von Grundwässern, da sie äußerst rasch und einfach durchführbar ist. Die Feststellung der Sulfat-Aggressivität erfordert eigentlich überhaupt keine Vorbereitungsmaßnahmen, da bei Verwendung einer Eichkurve die Bestimmung des Sulfatgehaltes auch ohne Meßlösungen vollkommen brauchbare Werte liefert. Man kann sogar die Zuhilfenahme der Winkler'schen Schnellmethode entbehren. Erhält man keine Verkürzung der Bleiwelle der Grundlösung, so ist eben kein bedeutender Sulfatgehalt vorhanden und von einer Sulfat-Aggressivität kann keine Rede sein.

Die praktischen Erfahrungen, welche ich im Laufe der Ausarbeitung der oben beschriebenen polarometrischen Sulfatbestimmungsmethode gewann, haben eindeutig bewiesen, daß diese Methode auch in verwickelteren Fällen sehr gute Dienste leistet, indem die genaue, unmittelbare Ablesung der Wellengröße bei fast

gleichzeitiger Bestimmung der nächstliegenden Meßlösung auch bei der Anwendung der Methode auf nicht vollkommen reaktionsfreie Flüssigkeiten und auch bei indirekten Methoden die Fehlerquellen der Bestimmung wirksam ausschaltet.

Die Ablesung der Wellenendpunkte kann auch bei genauen Versuchen derart vorgenommen werden, daß man das Abgreifrädchen genau auf den Potentialwert 1.00 Volt einstellt und nach der Ablesung des oberen Endpunktes einfach aufhebt, wobei die Spannung sogleich auf den Wert 0.00 sinkt. Die Bestimmung der Wellengröße erfordert also höchstens eine Minute.

Die Untersuchung von Lösungsvorgängen mit Hilfe der Polarometrie.

Die gleichzeitig qualitative und quantitative Untersuchung von rascher verlaufenden Lösungsvorgängen war bisher nur in den seltensten Fällen durchführbar. Es fehlte bisher an Untersuchungsmethoden, welche mit dem raschen Verlauf der qualitativen und quantitativen Reaktionen Schritt halten und die verschiedenen Phasen der Lösungsvorgänge nach allen Richtungen hin rasch und verläßlich registriert hätten können.

Trotz der raschen Entwicklung der Elektrochemie, der titrimetrischen und kolorimetrischen Methoden, der spektrographischen und konduktometrischen Technik, erweisen sich diese Methoden in sehr vielen Fällen noch immer zu schwerfällig und zu einseitig.

Erst die Arbeiten von Heyrovsky und Shikata haben solche Wege erschlossen, welche sowohl im qualitativen, wie im quantitativen Sinne zufriedenstellende Resultate versprechen. Bis vor kurzem hat man die elektrochemischen Methoden nur zur raschen Abscheidung einzelner Metalle verwendet. Viele dieser Bestimmungen konnten verhältnismäßig leicht ausgeführt werden und waren wegen ihrer „Eleganz“ besonders bei der Untersuchung von Metallen und Metallegierungen beliebt. Man konnte aber mit ihrer Hilfe noch kein allgemeines Bild über die qualitativen und quantitativen Verhältnisse der zusammengesetzten Lösungsvorgänge erhalten. Sogar die modernste elektrochemische Methodik erforderte in den meisten Fällen eine sorgfältige Vorbereitung des Elektrolyts und die Zuhilfenahme der analytischen Waage.

Erst die Einführung der Tropfelektrode von Kučera und die automatische Registrierung der Stromspannungskurven mit Hilfe

des Polarographen hat die Möglichkeit der raschen und gleichzeitigen Durchführung von qualitativen und quantitativen Analysen geschaffen. Die gleichzeitige, vollkommen selbsttätige Registrierung der Art- und Menge der Vorhandenen Ionen bedeutet jedenfalls einen großen Vorteil über alle bisherigen Untersuchungsmethoden und hat der Polarographie bereits Eingang in solche Untersuchungsgebiete verschafft, welche für die Analysetechnik bisher vollkommen unzugänglich waren.

Das Arbeitsfeld des Polarographen ist ein sehr weites. Er untersucht Elektrolyte und Nichtelektrolyte, anorganische und organische Stoffe, sowohl in wässrigen Lösungen, wie in den verschiedensten Lösungsmitteln und die Anwendbarkeit der Methode ist noch bei weitem nicht abgeschlossen. Die große Empfindlichkeit der Methode und der Umstand, daß die untersuchten Lösungen durch die Bestimmungen in keiner Weise verändert werden, wird der polarographischen Methode besonders in die Gebiete der Beton- und Metallkorrosionserforschung Eingang verschaffen.

Der Nachweis und die Bestimmung der einzelnen Substanzen ist bis zu Verdünnungen von 10^{-7} durchführbar und diese Empfindlichkeit wurde bisher höchstens durch einzelne kolorimetrische bzw. spektrographische Methoden erreicht.

Auch das Tempo der Analysetechnik ist eine durchaus befriedigende: in den meisten Fällen beträgt die Analysendauer bloß 3 bis 9 Minuten.

Der einzige Nachteil der polarographischen Methode besteht meiner Meinung nach in der verhältnismäßig sehr langsamen Ausarbeitung der Polarogramme. Man kann bei Serienuntersuchungen, bei der Ausarbeitung von neuen Methoden, bei orientierenden Versuchen und überhaupt, wo die sofortige Kenntnis der Analysenresultate erforderlich, meistens kaum erwarten, bis das Polarogramm ausgearbeitet wird. Die Entwicklung, das Auswaschen, das Trocknen und die Auswertung nehmen auch im besten Falle — falls photographisch geschultes Personal zur Verfügung steht und man über moderne Einrichtungsgegenstände verfügt — rund eine halbe Stunde in Anspruch. Will man die Polarogramme auch für spätere Verwendung aufheben, so muß das Auswaschen gründlicher vorgenommen werden und man wird etwa eine Stunde auf die Fertigstellung rechnen müssen.

Will man aber z. B. Lösungsprozesse verfolgen, so wird man meistens nicht 30 bis 60 Minuten lang auf die einzelnen Analysenresultate warten können. Viele Lösungsprozesse finden innerhalb

von wenigen Minuten statt und will man den Prozeß sachgemäß, verfolgen, so *muß man über Methoden verfügen, welche innerhalb von wenigen Sekunden verläßliche Resultate liefern.*

Die einzige Methode, welche für eine entsprechend rasche Kontrolle der verschiedenartigen Reaktionsvorgänge ausgebildet werden kann, ist die polarometrische. Ist das Verfahren bereits in allen Einzelheiten gut ausgearbeitet, sind die Grundlösungen und Meßlösungen in genügender Zahl vorbereitet und geaicht, sind endlich die notwendigen Tabellen, etc., berechnet, so kann man auf die Ausführung je einer Bestimmung etwa eine Minute rechnen. Man soll aber in einem Arbeitsgange nicht mehr, als höchstens 20 bis 25 Ablesungen vollführen, da das Auge in der Auswertung der Oscillationen verhältnismäßig sehr schnell ermüdet. Eine Serie von 20 bis 25 Bestimmungen genügt aber für alle Fälle und sollten noch weitere Bestimmungen erwünscht erscheinen, so können die Versuche dort, wo sie abgebrochen wurden, in einem weiteren Arbeitsgange fortgesetzt werden.

Die rasche Ausführungsmöglichkeit der polarometrischen Analysen ist aber immer an die Vorbedingung geknüpft, daß das ganze Material wissenschaftlich gut vorgearbeitet sei. Man soll stets genau wissen, zwischen welchen Potentialwerten die Bestimmung der Wellengröße vorgenommen werden soll. Auch muß man auf Grund der Wellenanalysen bereits festgestellt haben, welche Punkte der Welle als Basis der Berechnung verwendet werden sollen.

Wurde das ganze Material sowohl theoretisch, wie praktisch entsprechend durchgearbeitet, so wird die polarometrische Kontrolle allen Anforderungen genügen können.

Die Ausführung der Untersuchungen wird in vielen Fällen dadurch erschwert, daß die Bestimmungen bei Abschluß von Luft vorgenommen werden müssen. Hieher gehören alle Reaktionen, bei welchen die im Wasser gelösten Gase die Hauptrolle spielen. Sollen diese Versuche sachgemäß durchgeführt werden, so dürfen im Reaktionsgefäß und im Elektrolytgefäß auch inerte Gase, wie z. B. Stickstoff, nicht anwesend sein, da sonst Gase aus dem Wasser in die inerte Atmosphäre diffundieren und der Gleichgewichtszustand der im Wasser gelösten Gase sehr leicht gestört werden kann.

Um alle störenden Einflüsse der fremden Atmosphären wirksam auszuschließen, wird man das ganze Untersuchungs-System vollkommen mit dem Untersuchungswasser füllen und sogar unter einem gelinden Überdruck stellen müssen. Den Überdruck

darf man natürlich nur mit Hilfe des Untersuchungswassers selbst herstellen, am zweckmäßigsten dadurch, daß man den Wasserbehälter etwas höher stellt und mit dem Reaktionsgefäß verbindet.

Soll die Einwirkung einer abgegrenzten Flüssigkeitsmenge untersucht werden, so wird man den Überdruck mechanisch erzeugen.

Die Schwierigkeiten der Untersuchungstechnik werden noch dadurch erhöht, daß man dem vollkommen abgeschlossenen Reaktionsgefäß in rascher Reihenfolge Proben entnehmen muß. Hiezu muß man das Reaktionsgefäß unmittelbar mit dem Elektrolysengefäß verbinden, u. zw. derart, daß man das Untersuchungswasser einfach und rasch in das Elektrolysengefäß drücken kann, wobei man natürlich auch für den wirksamen Ausschluß der fremden Gase sorgen muß.

Zu den analytischen Schwierigkeiten treten also auch apparative Probleme und es ist wirklich kein Wunder, daß die exakte Verfolgung der technisch so wichtigen Korrosionserscheinungen sowohl dem Techniker, wie auch dem Chemiker noch immer viele Sorgen verursacht.

Durch das Prinzip geleitet, mit möglichst einfachen Mitteln zum Ziele zu gelangen, habe ich eine leicht zu handhabende Apparatur zusammengestellt, mit deren Hilfe man alle Bestimmungen, bei welchen die im Wasser absorbierten Gase die Hauptrolle spielen, rasch und sicher durchführen kann. Das Prinzip der Apparatur finden wir in Abbildung 5. wiedergeben.

Die Apparatur besteht aus zwei Hauptteilen: aus dem Reaktionsgefäß „R“ und aus dem Elektrolysengefäß „E“. Um alle Nebenreaktionen auszuschließen, wurde die ganze Apparatur aus Glas hergestellt.

Das Reaktionsgefäß „R“ ist mit aufgeschliffenem, tubuliertem Deckel versehen. Das Probematerial („Fe“) wird auf den Boden des Gefäßes gestellt oder auf die Platinhacken des Deckels aufgehängt. Das Untersuchungswasser fließt aus dem Behälter „W. R.“ durch Hahn „H₅“ und Glasrohr „G₂“ in das Reaktionsgefäß. Bei allen Korrosionsversuchen muß streng geachtet werden, daß sich das, im Reaktionsgefäß befindliche Untersuchungswasser öfters erneue. Werden die Korrosionsversuche nicht an Ort und Stelle ausgeführt oder steht dem Analytiker nur wenig Untersuchungswasser zur Verfügung, so wird man das Einleitungsrohr „G₂“ zweckmäßig bis nahe zum Boden des Reaktionsgefäßes herunterdrücken, damit das eingeleitete Wasser so wenig als möglich mit der im Gefäß befindlichen Luft in Berührung kommt.

Hiebei entweicht die Luft durch das Glasrohr „G₃“ und den geöffneten Hahn „H₄“. Hat das Niveau des Wassers bereits den Deckel des Reaktionsgefäßes erreicht, so läßt man eine Zeit lang Wasser durch Rohr „G₃“ und Hahn „H₄“ laufen, um wenigstens diejenige Wasserschicht zu entfernen, welche mit der im Gefäß befindlichen Luft längere Zeit hindurch in Berührung war.

Zur Herstellung der Homogenität der Lösung vor jeder Probe-
nahme dient das, aus zwei Glasstäben zusammenschmolzene
Rührwerk „Rw“.

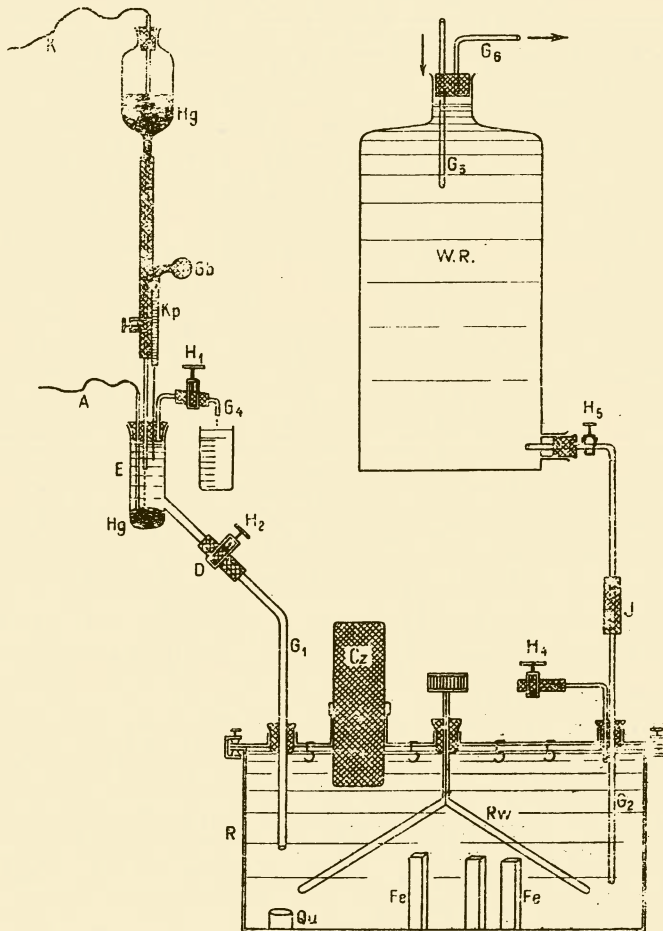


Abb. 5.

Das Reaktionsgefäß ist vermittels des Glasrohres „G₁“ und des Hahnes „H₂“ mit dem Elektrolysengefäß „E“ verbunden. Das Gefäß wurde aus einem Probierröhrchen hergestellt, faßt etwa 20

ccm und besitzt ein seitlich angeschmolzenes Verbindungsrohr. Das Ansatzrohr ist in einer Höhe von etwa 10 mm über dem Boden des Gefäßes angeschmolzen, um den nötigen Raum für das Anodenquecksilber zu sichern. Sollte sich das Anodenquecksilber während der Versuche zu stark ansammeln, so gelangt der Überschuß durch das Verbindungsrohr in das Reaktionsgefäß und fällt in das Quecksilbernäpfchen „Q“. Man darf das heruntertropfende Quecksilber niemals am Boden des Gefäßes hinfließen lassen, da es sonst mit dem Versuchsmaterial in Berührung kommen kann, wo es Amalgam bildet und hiedurch die Versuchsbedingungen ändert.

Der Gummipropfen des Elektrolysengefäßes besitzt drei Bohrungen. Durch die erste wird die Anode „A“ bis nahe zum Boden des Elektrolysengefäßes eingeführt, durch die zweite wird die Tropfkathode „K“ gesteckt und durch die dritte das Ausflußrohr „G₁“ mit Hahn „H₁“ herausgeführt.

Der zum Füllen des Elektrolysengefäßes erforderliche Überdruck wird durch das Eindrücken des Gummizylinders „Gz“ erzeugt. Der Zylinder soll so groß sein, daß die Einführung je eines Zylinders zur mehrmaligen Füllung des Elektrolysengefäßes hinreicht. Faßt das Elektrolysengefäß z. B. 20 ccm, so soll je ein Zylinder etwa 150 ccm fassen, um durch das Eindrücken des Zylinders das Elektrolysengefäß mindestens sechsmal füllen zu können. Wären mehrere Versuche erforderlich, so kann man hintereinander auch mehrere Zylinder einführen. Zu diesem Zwecke setzt man, sobald der obere Rand des Zylinders in der Einführungsöffnung verschwindet, sofort einen zweiten Zylinder auf und drückt mit dem zweiten die erste vollends in das Reaktionsgefäß. Ist das spezifische Gewicht des Gummipropfens kleiner, als dasjenige des Wassers, so bleibt es an der Oberfläche des Untersuchungswassers und stört die Bewegung des Rührwerkes nicht im mindesten. Ist es schwerer als Wasser, so wird es vom Rührwerk am Boden umgelegt und stört ebenfalls nicht. Nötigenfalls kann man das Rührwerk etwas mehr herausziehen.

Die geschilderte Einrichtung bietet sehr viele Anwendungsmöglichkeiten.

Will man den *Sauerstoffgehalt von korrodierenden Wässern* untersuchen bzw. überwachen, so stellt man zweckmäßig die ganze Apparatur an Ort und Stelle auf. Der Polarometer, wie er in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurde, stellt eine bereits sehr vereinfachte und leicht transportable Vorrichtung dar und kann überall, sogar im Freien, schnell und bequem auf-

gestellt werden. Hat man das Untersuchungswasser ganz in der Nähe, so kann das Reaktionsgefäß ganz ausgeschaltet werden. Man zernimmt die Apparatur bei den Gummischlauch-Verbindungen „D“ und „I“ und verbindet den Wasserbehälter „W. R.“ unmittelbar mit dem Elektrolysengefäß „E“. Die Hähne „H₁“, „H₂“, und „H₃“ bleiben ständig geöffnet, das Untersuchungswasser fließt in ständigem, langsamen Strom durch den immer vollgefüllten Behälter „W. R.“, so daß sich das Untersuchungswasser im Elektrolysengefäß verhältnismäßig sehr rasch erneuert und man liest von Zeit zu Zeit den Sauerstoffgehalt mit Hilfe des Polarometers ab. Es soll streng darauf geachtet werden, daß das Untersuchungswasser in vollkommen gefüllten Gummischläuchen in den Behälter „W. R.“ geleitet werde und nirgends mit der Luft in Berührung gelange.

Vor den einzelnen Bestimmungen schließt man die Hähne „H₁“ und „H₂“, um die zu bestimmende Flüssigkeitsmenge in quantitativer Hinsicht streng abzugrenzen, drückt mit Hilfe des Gummiballs „Gb“ aus der Kapillare „Kp“ 1—2 Tropfen eines aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und etwas Coffein bestehenden Gemisches in das Elektrolysengefäß, wartet einige Zeit, bis sich die Lösung im Untersuchungswasser verteilt und bestimmt dann die Höhe der Sauerstoffwelle.

Die Sauerstoffwelle erscheint stets in der Nähe des Potentials 0.8 Volt und kann polarometrisch sehr leicht erfaßt werden, da sie längere Zeit hindurch praktisch parallel zur Abscissenachse verläuft. Hat man die betreffende Stelle der Potentiometerwalze gefunden, so dreht man das Handrad etwas vorwärts und rückwärts, um das Maximum der Welle genügend scharf zu erfassen und liest die Lage des reflektierten Lichtstreifchens am Glasmeßstab ab. Nun hebt man das Abgreifrädchen auf und liest auch die Nullpunktlage ab. Der Unterschied ergibt die Höhe der Sauerstoffwelle. Nach einigen Bestimmungen wird man die Lage der Sauerstoffwelle bereits so genau kennen, daß man das Wellenmaximum gar nicht mehr zu suchen braucht, sondern das Abgreifrädchen sofort auf die entsprechende Stelle der Potentiometerwalze stellen kann.

Besitzt das Untersuchungswasser genügend großen Salzgehalt, so wird man den Zusatzelektrolyt entbehren können und nur das Sauerstoffmaximum zu unterdrücken haben. Man bringt in solchen Fällen nur die Alkaloidlösung in die Kapillare. Die Dosierung des Alkaloids kann sehr genau durchgeführt werden, falls man die Kapillare mit entsprechend feiner Einteilung versieht.

Ist die Kapillare genügend eng und lang, so braucht man ein Vermischen der Lösung mit dem Untersuchungswasser nicht zu befürchten.

Die Empfindlichkeitsgrenze der Bestimmung kann in wässrigen Lösungen auf etwa 0.04 mg pro Liter geschätzt werden. Die Bestimmung kann also sehr genau durchgeführt werden und gibt über die etwaige Gefahr einer Sauerstoffkorrosion in allen Fällen verlässlichen Aufschluß.

Der polarometrische Teil der Bestimmung erfordert bloß etwa *eine Minute*.

Die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffs verläuft in zwei verschiedenen Phasen. In der ersten Reduktionsphase wird der Sauerstoff bei etwa 0.00 Volt zu Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Die zweite Reduktionsphase vollzieht sich bei etwa 0.8 Volt, wo das Hydrogenperoxyd zu Wasser reduziert wird. Die erste Sauerstoffwelle ist aber bedeutend kleiner, als die zweite und so nimmt man zweckmäßig die zweite Welle der Berechnung zu Grunde. Die Größe der Sauerstoffwelle wird auf Grund der Wellengröße einer, mit Luft gesättigten wässrigen Lösung berechnet. Eine mit Luft gesättigte wässrige Lösung kann nämlich auf Sauerstoff bezogen als rund Millinormal betrachtet werden und enthält 8 mg O₂ im Liter.

Die oben skizzierte Einrichtung gestattet eine vollkommen geschlossene Zuführung des Untersuchungswassers von der Quelle bis zum Elektrolysengefäß und gibt praktisch dieselben Resultate, als die bekannten Methoden von L. W. Winkler.

Nach Winkler (vgl. Lunge—Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin, Julius Springer, 1921, Band I., Seite 559 u. f.) kann nämlich die Bestimmung der im Wasser gelösten Gase nur dann verlässlich erfolgen, wenn man das Wasser sogleich in der zur Bestimmung dienenden Flasche auffängt und dafür Sorge trägt, daß das ursprünglich im Untersuchungsgefäß vorhandene Gas nicht mit dem Untersuchungswasser in Berührung gelange. Das Wasser muß also einigemale erneuert werden.

Die vorgeschlagene Einrichtung entspricht all diesen Anforderungen und zeigt zugleich, wie man den polarometrischen Teil der Bestimmung derart gestalten kann, daß die im Wasser gelösten Gase nirgends Gelegenheit zur etwaigen Entweichung finden. Um diese Bedingung restlos erfüllen zu können, mußten besonders zwei Probleme zufriedenstellend gelöst werden, u. w.:

1. Wie bringt man das geschlossen zugeführte Untersuchungswasser ohne jeglichen Gasverlust in das Elektrolysengefäß und

2. wie bringt man die bei der polarometrischen Bestimmung unentbehrlichen, flüssigen Chemikalien in das abgemessene Untersuchungswasser?

Bei der polarometrischen Bestimmung des im Untersuchungswasser gelösten Sauerstoffes müssen nämlich zwei Bedingungen erfüllt werden:

1. Man muß ein, gegenüber dem Sauerstoff indifferentes, in wässriger Lösung gut leitendes Salz in das Untersuchungswasser bringen und

2. man muß eine hochmolekulare Verbindung im Untersuchungswasser auflösen, welche die Sauerstoff-Maxima dämpft. (Vgl. Vitek, V.: Sur le dosage polarographique de l'oxygene contenu dans le gaz et les eaux d'industrie. Chimie et Industrie 29, 1933, 215.)

Werden die obigen Bedingungen nicht erfüllt, so erhält man keine gut ausmeßbare Welle und die Bestimmungen werden unsicher, wenn nicht ganz unausführbar.

Will man die Wässer auf ihre *korrodierenden Eigenschaften prüfen*, so verwendet man die Apparatur zweckmäßig in derselben Zusammenstellung, wie in Abbildung 5. veranschaulicht.

Man bringt zunächst das Versuchsmaterial — meistens sorgfältig gereinigte bzw. abgeputzte, genau abgewogene Metallstücke von bekannter Oberfläche — in die vollkommen reine, mit dem Untersuchungswasser ausgespülte Glaswanne und setzt dann den ebenfalls gut abgespülten, mit Rührwerk und Glasrohren versehenen Deckel auf.

Den Gummizylinder „Gz.“ setzt man einstweilen noch nicht ein, da die im Reaktionsgefäß befindliche Luft am leichtesten durch diese weiteste Öffnung des Deckels entfernt werden kann.

Nun wird das Reaktionsgefäß einerseits mit dem Wasserbehälter „W. R.“, andererseits mit dem Elektrolysengefäß „E“ verbunden und aus dem höherstehenden Wasserbehälter „W. R.“ mit dem Untersuchungswasser ganz gefüllt. Man läßt das Untersuchungswasser bis in den, für den Gummizylinder bestimmten Hals des Deckels steigen und bringt dann das Wasser mit Hilfe des Rührwerkes in langsame, drehende Bewegung. Hiedurch werden die, den Flächen des Reaktionsgefäßes anhaftenden Luftblasen in den Deckelhals getrieben. Setzt man nun das Gummistück auf, so wird die Luft ganz herausgedrückt.

Hierauf läßt man das Untersuchungswasser unter dem Druck des höherstehenden Behälters so lange durch den ganzen Apparat laufen, bis sich das Wasser im Reaktionsgefäß wenigstens vier

bis fünfmal erneuert. Hierbei sind natürlich alle Hähne geöffnet und das Wasser läuft sowohl bei „H₄“, wie bei „G₄“ über.

Nun ist das ganze System mit frischem, unverändertem Untersuchungswasser gefüllt und die Korrosionsversuche, welche oft einige Tage in Anspruch nehmen, können sofort begonnen werden. Man rührt das Wasser von Zeit zu Zeit um und führt zu bestimmten Zeitabschnitten polarometrische Bestimmungen aus.

Da man in den meisten Fällen mit genau abgemessenen Wassermengen arbeitet, soll man bei der Ausführung der polarometrischen Bestimmung stets achten, daß man nicht unnötig Wasser verschwendet. Man läßt deshalb das durch Glasrohr „G₁“ abfließende Wasser in ein graduiertes Gefäß laufen und weiß dann jederzeit, welche Wassermenge dem Reaktionsgefäß während des Versuches entnommen wurde.

Soll mit *genau abgemessenen Wassermengen* gearbeitet werden, so kann man wie folgt vorgehen:

Nach der Ausführung der ersten polarometrischen Bestimmung öffnet man die Hähne „H₁“ und „H₂“ und saugt die im Elektrolysengefäß befindliche Flüssigkeit durch vorsichtiges Heben des Gummizylinders „Gz“ soweit zurück, bis das Niveau beinahe den untersten Rand des Glasstabes „G₁“ erreicht. Man muß hierbei achten, das keine Luftblasen eingesaugt werden. Nun rührt man die Flüssigkeit durch Drehen des Rührwerkes „Rw.“ kurz um und läßt die Flüssigkeit durch behutsames Herunterdrücken des Gummizylinders „Gz“ durch Glasrohr „G₁“ wieder in das Elektrolysengefäß zurücksteigen. Diese Manipulation dauert nur einige Sekunden lang, so daß nur die obere Schicht der Flüssigkeit mit der eingesaugten Luft in Berührung kommt und nur minimale Mengen der gelösten Gase in die Luft diffundieren können. Man läßt die heraufgedrückte Flüssigkeit einige Sekunden lang durch das Glasrohr „G₄“ überlaufen, schließt dann die Hähne „H₂“ und „H₁“, drückt durch die Kapillare „Kp“ neuerdings Chemikalien in das Elektrolysengefäß und kann nun die nächste polarometrische Bestimmung beginnen.

Taucht während der Versuche die Notwendigkeit auf, vollkommen geschlossen zu arbeiten, so kann man von der, in Abbildung 6 veranschaulichten Einrichtung Gebrauch machen.

Diese Einrichtung gestattet die streng quantitative Durchführung der Versuche. Das Untersuchungswasser kommt mit der Außenluft überhaupt nicht in Berührung und es geht auch bei tagelangen Versuchen kein Tröpfchen der Untersuchungsflüssigkeit verloren.

Die *streng quantitative, vollkommen geschlossene Ausführung der Versuche* wird dadurch ermöglicht, daß man den elektrolytischen Teil des Polarometers direkt in das Reaktionsgefäß einbaut. Das Anodenquecksilber wird in eine kleine, flache Glasschale gefüllt und auf den Boden des Reaktionsgefäßes gestellt. Der oberhalb der Quecksilberschale befindliche Gummipfropfen

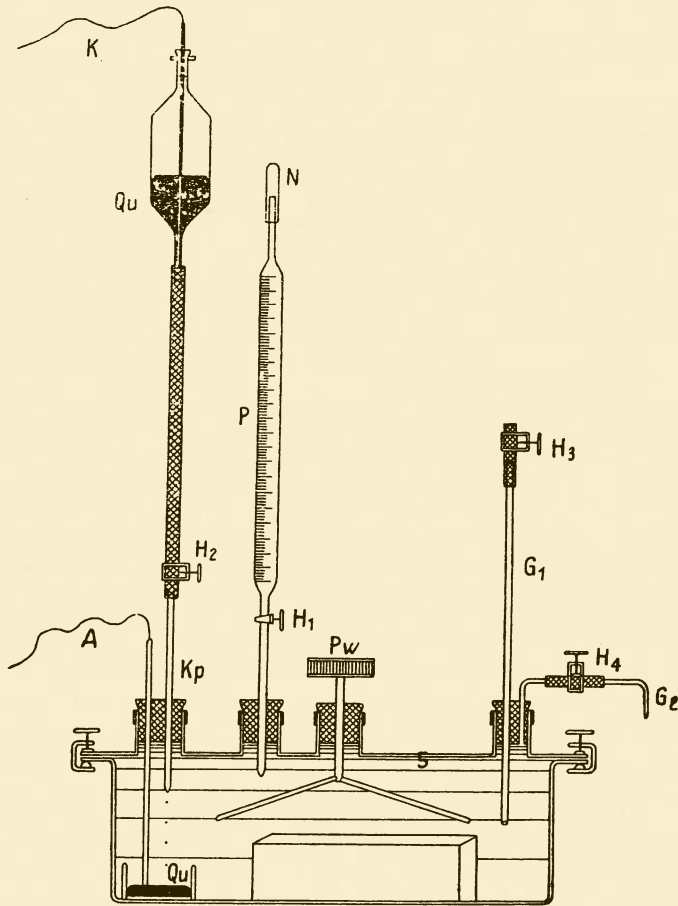


Abb. 6.

besitzt zwei Bohrungen: durch die eine wird die Anode, durch die zweite aber die Kapillare der Tropfkathode gesteckt. Öffnet man den Hahn „H₂“, so beginnt die Kathode zu tropfen und man kann die Bestimmungen in beliebigen Zeiträumen ausführen.

Man soll aus elektrolytischen Gründen achten, daß das Reaktionsgefäß nicht zu groß gewählt wird. Es soll nicht mehr, als

höchstens 1 Liter fassen, da sonst die Welle zu groß ausfällt und nicht mehr genau bestimmt werden kann. Man soll hierbei beachten, daß auch aggressive Wässer nicht mehr, als etwa 10 mg Sauerstoff im Liter enthalten und daß diese Sauerstoffmenge bei Anwendung von kleineren Galvanometer-Empfindlichkeiten noch sehr genau ausgewertet werden kann.

Das Gemisch von Elektrolytsalz und Maximum-Dämpfer wird mit Hilfe der Pipette „P“ eingeführt. Hebt man den Gummistopfen der Pipette „P“ bei geöffnetem Hahn „H₁“ etwas in die Höhe, so fließt der Inhalt der Pipette „P“ ungehindert in das Reaktionsgefäß. Wünscht man mehrere Flüssigkeiten getrennt in das Reaktionsgefäß einzuführen, so können auch mehrere Pipetten in der angegebenen Weise angebracht werden. Diese Art der Einführung von Flüssigkeiten hat sich bei Versuchen, welche vollkommen geschlossen ausgeführt werden mußten, sehr gut bewährt. Die gleichmäßige Verteilung der eingeführten Flüssigkeit kann mit Hilfe des Rührwerkes „Rw“ erfolgen.

Die Füllung des Reaktionsgefäßes mit dem Untersuchungswasser geschieht auf ganz dieselbe Art und Weise, wie bereits bei der Besprechung der vorigen Einrichtung mitgeteilt. Man läßt auch hier jedesmal so viel Wasser in das Reaktionsgefäß fließen, daß der Inhalt einige Male erneuert werde. Die Einleitung des Wassers geschieht durch Glasrohr „G₁“ und Hahn „H₃“, während der Überschuß durch Glasrohr „G₂“ und Hahn „H₄“ überläuft.

Das Untersuchungsmaterial soll natürlich noch vor dem Aufsetzen des Deckels in das Reaktionsgefäß gebracht werden. Wollte man es durch die Deckel-Öffnungen einführen, so könnten die Versuchsstücke leicht auf den Boden des Gefäßes fallen und das Glasgefäß zerschlagen.

Die in Abbildung 6 wiedergegebene Versuchsanordnung besitzt zweifellos zahlreiche Vorteile. Waren die Gummirohre und Gummistöpsel genügend elastisch, so können überhaupt keine Verluste an absorbierten Gasen eintreten und man kann den Versuch beliebig lange fortsetzen.

Die polarometrische Bestimmung kann beliebig oft, ohne jede Vorbereitung zur Ausführung gelangen und gibt sofort, ohne jede Umrechnung die ganze, im Untersuchungsraum noch vorhandene Sauerstoffmenge an. Die Bestimmungen sind — eben weil sie ohne den geringsten Materialverlust vorgenommen werden können — genau und verläßlich.

Will man aber Korrosionsversuche ausführen, so muß man immer genau berechnen, inwiefern diese Versuche durch die, zur

polarometrischen Bestimmung erforderlichen Chemikalien beeinflusst werden können und es wird in vielen Fällen angezeigt sein, entsprechende Vorversuche mit reinem, destilliertem Wasser und den bereits erwähnten Chemikalien, bzw. mit luftgesättigtem Wasser nebst den, zur polarometrischen Untersuchung erforderlichen Chemikalien, durchzuführen.

Hat man in der Polarometrie bereits eine gewisse Übung erlangt, so wird man diese Chemikalien oft teilweise oder auch ganz entbehren können. Diesbezügliche Versuche werden in späteren Mitteilungen bekanntgegeben werden.

Wenn man die Methoden, welche bei der Durchführung von Korrosionsversuchen Verwendung finden können, überblickt, so muß man unzweifelhaft der polarometrischen Methode den Vorzug geben. Die polarometrische Methode erscheint für diese Zwecke nicht nur infolge der raschen Durchführbarkeit der Bestimmungen als besonders geeignet, sondern besonders darum, weil man bei Verwendung dieser Methode nicht nur über die quantitativen, sondern auch bezüglich der qualitativen Veränderungen des gesamten Untersuchungssystems Aufschlüsse erlangt.

Es ist z. B. bekannt, daß die Einwirkung der verschiedenen Wässern auf Beton in gewissem Maße mit Hilfe von konduktometrischen Methoden beurteilt werden kann. Die aggressiven Wässer wirken lösend auf den Beton ein, infolge dessen sich die einfach und leicht bestimmbare elektrische Leitfähigkeit des Untersuchungswassers ändert. Diese Änderungen der Leitfähigkeit werden aber durch die konduktometrischen Methoden nur in quantitativem Sinne angezeigt, obzwar es oft von großem Vorteil wäre, zu erfahren, welche Ionen bzw. Ionengruppen bei diesen Veränderungen die Hauptrolle spielen. Die Kenntnis der quantitativen Verhältnisse ist zwar wichtig, doch in den meisten Fällen, zur sachgemäßen Beurteilung der eigentlichen Ursachen der Korrosion, sowie zur Verfolgung des Korrosionsverlaufes, bei weitem nicht hinreichend. Es genügt nicht zu wissen, welche Mengen des Betonmaterials in der Zeiteinheit in Lösung gehen, sondern man ist auch neugierig zu erfahren, *welche Ionen es sind, welche die Einwirkung des korrodierenden Wassers in erster Linie begünstigen* und welche Verschiebungen im Gleichgewichtszustand der Ionen im Laufe der korrodierenden Einwirkung eintreten und endlich: welche Ionen es sind, welche die korrodierende Einwirkung des Untersuchungswassers verzögern oder hängen.

Die bisher bekanntgewordenen Untersuchungsmethoden gaben immer nur über einen Teil dieser Vorgänge Aufschluß und

die polarometrische Methode ist unstreitig die einzige, welche gleichzeitig nach beiden Richtungen hin Orientierung verschafft.

Leider müssen die Korrosionsversuche einstweilen noch auf die Untersuchung der verschiedenen Sauerstoffkorrosionen beschränkt werden, da die Menge der aggressiven Kohlensäure zur Zeit auf polarographischem Wege nicht festgestellt werden kann. Die Angriffsmöglichkeiten des Sauerstoffs sind aber so vielseitig und hängen in so hohem Maße von den physikalischen, chemischen und mechanischen Gegebenheiten ab, daß dieses Arbeitsfeld noch lange nicht erschöpft werden wird. Besonders die Bestimmung der Geschwindigkeit der Sauerstoffkorrosion unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ist ein sehr dankbarer Gegenstand für die polarometrische Kontrolle, da die Abnahme der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe der in Abbildung 5. und 6. wiedergegebenen Einrichtungen sehr rasch und genau verfolgt werden kann.

Hegt man irgendwelche Befürchtungen bezüglich der Beeinflussung der Korrosionsversuche seitens der polarometrischen Einrichtung, so empfiehlt sich die Verwendung der Einrichtung nach Abbildung 5. Will man jedoch Lösungsprozesse verfolgen, so wird in vielen Fällen die in Abbildung 6. wiedergegebene Einrichtung besser entsprechen.

Die Prüfung der verschiedenen Metalle und Metallegierungen bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit den verschiedenen Säuren gegenüber ist ebenfalls ein sehr wichtiges und in polarometrischer Hinsicht sehr dankbares Arbeitsfeld. Hier spielt die Beleuchtung der qualitativen Ionenverhältnisse eine besonders große Rolle. Die Industrie der säurefesten Metallegierungen und der rostfreien Eisensorten wird viele wichtige Schlüsse aus entsprechend durchgeführten Lösungsversuchen ziehen können.

Elektroanalytische Schnellbestimmung von Kupfer in Erzen und Gesteinen.

Im Mineral- und Gesteinslaboratorium der Kön. Ung. Geologischen Reichsanstalt wurde ein elektroanalytisches Verfahren ausgearbeitet, welches die Bestimmung von Kupfer in Erzen und Gesteinen ohne jede vorhergehende chemische Trennung und ohne jede photographische Registrierung der Kupferwelle, rasch und mit großer Genauigkeit gestattet. Die Gegenwart von Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Erdalkalien und Alkalien bewirkt

auch in größeren Mengen keine Störung. Ebenso wenig übt die gleichzeitige Gegenwart von mehreren verschiedenen Anionen merklichen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung aus, doch soll die zu untersuchende Lösung der Hauptmenge nach aus denselben Ionenarten bestehen, wie die der Auswertung zugrundeliegende Vergleichslösung.

Das Wesen der Methode besteht darin, daß man die Größe der Kupferwelle an Hand einer speziellen, oberhalb der Mattscheibe des Polarographen angebrachten Meßvorrichtung, unmittelbar in Millimetern bestimmt und durch Vergleich mit einer bekannten Kupferlösung von möglichst gleich großer Kupferwelle auswertet, wobei stets zwischen denselben Spannungswerten liegende Wellenabschnitte zu Vergleichszwecke herangezogen werden und die Bestimmung der beiden, zu vergleichenden Wellengrößen möglichst rasch hintereinander erfolgt.

Da die Bestimmung umso genauer ausfällt, je näherliegende Werte miteinander verglichen werden, soll man möglichst viele Vergleichslösungen bereit halten. Die fast gleichzeitige Bestimmung der zu untersuchenden Lösung und der entsprechendsten Vergleichslösung ist nach den, im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen der einfachste und gleichzeitig beste Weg zur Ausschaltung der Versuchsfehler.

Die Einfachheit der Bestimmung gewährleistet auch bei rascher Durchführung große Genauigkeit. Eigentlich erfordert nur die Vorbereitung der Lösung eine gewisse Zeit: die elektroanalytische Bestimmung selbst ist innerhalb von 1—2 Minuten durchführbar und liefert Werte, welche an Genauigkeit den gewichtsanalytischen bzw. titrimetrischen vollkommen gleichstehen.

Das Verfahren eignet sich in erster Linie für Untersuchungs- und Betriebslaboratorien und überhaupt für alle Zwecke, welche rasche, genaue und vor allem verlässliche Serienarbeit erfordern.

Der größte Vorteil des Verfahrens kann darin erblickt werden, daß man keine Rücksicht auf die äußerst zahlreichen Fehlerquellen der polarographischen Analyse zu nehmen braucht und daß sozusagen alle Nebenberechnungen fortfallen. Die Bestimmung der Wellengrößen kann infolge der Anwendung eines einfachen, praktische Griffes derart rasch erfolgen, daß der stets unangenehm empfundene Einfluß der Temperaturveränderung sich nicht geltend machen kann.

Da die Auswertung der Welle jedesmal an Hand einer gleichzeitig bestimmten Vergleichslösung erfolgt, bedeutet der eventuelle Bruch der Kapillare überhaupt keinen Verlust und die Neufüllung

bzw. Hebung des Quecksilbervorratsgefäßes, die Verschiedenheit der Winkelgröße des reflektierten Lichtstrahles, etc., etc., verursachen auch keine Rechnungsfehler, falls die Bestimmung der zu untersuchenden- und der Vergleichslösung genügend rasch hintereinander vorgenommen wird.

Die zur Zeit auf dem Markte befindlichen Polarographen sind nicht für die unmittelbare Ablesung von Wellengrößen eingerichtet, doch kann die hiezu erforderliche, mit seitlich verschiebbaren Zeigern versehene Millimeterleiste verhältnismäßig leicht angebracht werden. Ein jeder Polarograph ist nämlich derart eingerichtet, daß man die Wanderung des vom Galvanometerspiegel reflektierten Lichtstreifens leicht mit dem Auge verfolgen kann. Wenn man nun vor-, bzw. über dem Lichtschachte eine mit genauer Millimetreinteilung versehene Metalleiste befestigt, welche mit etwa 2—3 seitlich verschiebbaren Metallzeigern versehen ist, so kann man die jedesmalige Lage des Lichtstreifens leicht mit Hilfe des Zeigers auf der Millimeterleiste bezeichnen und die Größe einer jeden Welle unmittelbar in Millimetern ablesen.

Je mehr Cu-Ionen in der untersuchten Lösung vorhanden sind, desto größer ist der Ausschlag des Galvanometerspiegels und infolge dessen der durch den Lichtstreifen hinterlegte Weg. Durch entsprechende Vorversuche kann einwandfrei festgestellt werden, bei welcher Windungszahl der Kohlrausch-Walze die Welle beginnt und bei welcher Walzenstellung sie aufhört. Diese Bestimmung kann zweckmäßig auf Grund der „gleichen Geschwindigkeiten“ des Lichtstreifens beim Anfangspunkt und Endpunkt der Welle erfolgen. Während der Drehung der Kohlrausch-Walze bleibt nämlich der Lichtstreifen auch in unmittelbarer Nähe der Wellen-Endpunkte nur in den seltensten Fällen ganz ruhig und in den meisten Fällen ist bloß eine größere bzw. kleinere Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit wahrnehmbar. Man kann nun die Endpunkte der Welle dadurch festlegen, daß man die Endpunkt-Zeiger auf die Stellen der kleinsten Lichtstreifengeschwindigkeiten (Millimeter pro Millivolt) hinschiebt und den Zeiger-Abstand in Millimetern angibt.

Die Lage der Wellen-Endpunkte ist für jede Ionenart charakteristisch. Beim Kupfer z. B. fällt die Welle bei 4 V Akkumulatoren-Spannung zwischen die Windungen 1.60 und 4.00 der Kohlrausch-Walze ($-0.32-0.8$ V). Bei einiger Übung kann die Größe einer Welle sozusagen innerhalb von einigen Sekunden bestimmt werden. Man setzt das Abgreifrädchen zuerst auf Windung 4.00, liest die Lage des Lichtstreifens mit Hilfe des Zeigers

ab, dreht hierauf die Kohlrausch-Walze mit Hilfe des Handrades bzw. der geriffelten Scheibe bis zur Windung 1.60 zurück und liest die Lage des Lichtstreifens ebenfalls ab. Die Differenz der beiden Ablesungen gibt die Größe der Welle in mm an.

Die beschriebene Art der Elektroanalyse bietet gegenüber der registrierenden Polarographie mehrere Vorteile. Besonders vorteilhaft erscheint bei Serienbestimmungen die äußerst rasche Durchführbarkeit und große Wirtschaftlichkeit. Der elektroanalytische Teil einer Bestimmung erfordert bei einiger Übung bloß den Bruchteil einer Minute und auch die Kosten der Bestimmung sind im Verhältnis zu den bekannten analytischen Ausführungsformen verschwindend klein. Demgegenüber kann als einziger Nachteil — wenn man diesen Ausdruck überhaupt gebrauchen darf — die jedenfalls einige Zeit beanspruchende Vorbereitung der Vergleichslösungen bezeichnet werden und auch die Handhabung des Apparates erfordert etwas mehr Übung, als bei der registrierenden Polarographie.

Die Genauigkeit der Bestimmungen hängt in hohem Grade von der Zahl und Einstellung der Vergleichslösungen ab. Zur Bestimmung sind pro Ionen-Art etwa 10—20 Vergleichslösungen erforderlich. Diese Vergleichslösungen sollen zwischen solchen Konzentrations-Grenzwerten eingestellt werden, wie sie im betreffenden Laboratorium vorzukommen pflegen. Werden z. B. in einem Erzlaboratorium Kupfererze von 0.01—0.1 % Kupfergehalt untersucht, so bereitet man sich zweckmäßig 20 Vergleichslösungen vor und stellt die Konzentrationen derart ein, daß die schwächste Lösung 0.0001 g Cu pro 5 ccm Vergleichslösung-, die stärkste aber 0.005 g Cu pro 5 ccm Vergleichslösung enthält. Der Konzentrations-Unterschied beträgt in diesem Falle zwischen zwei benachbarten Vergleichslösungen 0.00025 g Cu. Auf der Vorratsflasche einer jeden Vergleichslösung wird zweckmäßig augenfällig notiert, welche Wellenhöhe einer Lösungsmenge von 5 ccm entspricht, welche Galvanometer-Empfindlichkeit der betreffenden Wellenhöhe zu Grunde liegt und zwischen welchen Windungszahlen der Kohlrausch-Walze die Bestimmung der Wellengröße vorgenommen wurde.

Im Besitze einer entsprechenden Zahl von Vergleichslösungen verfolgt man bei der Auswertung der Wellen das Prinzip, daß die zu bestimmende Welle mit jener der nächstliegenden Vergleichslösung verglichen wird.

Die praktische Ausführung ist sehr einfach. Man bestimmt die Wellengröße der unbekanntenen Lösung, sucht hierauf diejenige

Vergleichslösung heraus, deren Wellenhöhe der gefundenen Zahl am nächsten steht und nimmt auch mit dieser Vergleichslösung unverzüglich eine Wellenbestimmung vor. Aus den gefundenen Wertzahlen kann der Cu-Gehalt der unbekanntes Lösung auf einfachste Weise berechnet werden, da ja der Kupfergehalt der Lösungen in direktem Verhältnis zur Größe der Kupferwelle steht.

Es ist von größter Wichtigkeit, daß die Wellen der unbekanntes — und der hiezu nächstliegenden Vergleichslösung möglichst rasch hintereinander bestimmt werden, da auch ein- und dieselbe Lösung je nach den verschiedenen physikalischen bzw. mechanischen Verhältnissen verschieden hohe Wellen liefern kann. Dadurch, daß man die unbekanntes Lösung fast gleichzeitig mit der nächstliegenden Vergleichslösung bestimmt, werden alle physikalischen und mechanischen Fehlerquellen wirksam ausgeschaltet.

Die Vorbereitung der Erzlösung zur Elektroanalyse kann wie folgt geschehen:

Man wägt etwa 2 g des mittelfein zerriebenen Erzes in ein Jena'er Becherglas ein, übergießt mit 15 ccm conc. Salzsäure und 5 ccm conc. Salpetersäure, bedeckt bis zum Ende der heftigen Reaktion, spült dann das Uhrglas ab und verjagt den Säureüberschuß am Sandbad. Bleibt verhältnismäßig nur wenig Ungelöstes zurück, so wird ohne weiteres bis zur Syrupdicke eingedampft. Bleiben größere Mengen des Materials ungelöst zurück, so verdünnt man mit destilliertem Wasser und filtriert, um Materialverluste zu verhüten. Die zur Syrupdicke eingedampfte Lösung wird mit möglichst wenig Wasser in einen 20 — ccm — Meßkolben gespült, das an den Wänden des Becherglases haftende Material mittels tropfenweise zugefügten Wassers — zweckmäßig aus einer Tropfflasche — in den Meßkolben gebracht und die Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Aus der so vorbereiteten Lösung wird für je eine Bestimmung 5 ccm in das Elektrolyt-Gefäßchen pipettiert.

Bei der Vorbereitung von Rohmaterialien, welche Kupfer nur in sehr kleinen Mengen enthalten, soll man trachten, möglichst viel Erz, etc., in Lösung zu bringen und möglichst konzentrierte Lösungen von je kleinerem Säuregehalt herzustellen. Man muß den mikrochemischen Charakter der Polarographie immer vor Augen halten! Im Falle von kleinen Einwägen und großen Verdünnungen verursacht der übergroße Multiplikations-Faktor bereits bei sehr kleinen Bestimmungsfehlern derartige Abweichungen, daß die Brauchbarkeit der Methode ganz in Frage gestellt werden kann.

Die elektroanalytische Kupferbestimmung gelangt in Gegen-

wart von überschüssigem Ammoniak zur Ausführung. Der Ammoniaküberschuß verfolgt drei verschiedene Ziele:

1. Die freie Säure wird abgesättigt.
2. Das gelöste Kupfer wird in Kupfertetramin-Ionen übergeführt.

3. Blei-, Eisen-, Aluminium- und Titan-Ionen werden vollkommen ausgeschaltet. Die meisten Begleitmetalle werden in Form von unlöslichen Niederschlägen abgeschieden und der elektroanalytischen Bestimmung entzogen. Die Gegenwart von flockigen Niederschlägen wird in der ersten Zeit störend empfunden, da man mit Recht eine Erniedrigung der Analysenergebnisse infolge von Adsorptionserscheinungen befürchtet. Es wurde jedoch gefunden, daß die Hydroxide von Eisen und Aluminium sogar bei Spurenanalysen keine wahrnehmbare Störung bewirken.

Zn und Mn, welche mit dem Cu zusammen in Lösung bleiben, entziehen sich ebenfalls der Bestimmung, da ihre Wellen weit hinter derjenigen des Kupfers erscheinen. Der Umstand, daß die Hinzufügung von überschüssigem Ammoniak die obenerwähnten Metalle der Cu-Bestimmung entzieht und hiedurch jede chemische Vortrennung überflüssig macht, beschleunigt die Cu-Bestimmung in hohem Grade und reduziert die Bestimmung zu einem einfachen Lösungsvorgang nebst einigen einfachen Ablesungen galvanometrischer Ausschläge.

Neben überschüssigem Ammoniak soll die zu bestimmende Lösung noch ein indifferentes Salz in solchen Mengen enthalten, daß die Menge der zu bestimmende Cu-Ionen auch im Falle von größeren Konzentrations-Schwankungen das Verhältnis der hinzugefügten, indifferenten Ionen und der Cu-Ionen in keiner Weise beeinflussen könne. Es gilt als Faustregel, daß die Menge der indifferenten Ionen diejenige der zu bestimmenden etwa zehnfach übertreffe. Dieser große Überfluß von indifferenten Ionen, welche sowohl der Vergleichslösung, wie der zu untersuchenden Flüssigkeit immer in gleichen Mengen zugefügt werden, schaltet alle unerwünschte elektrische Nebenerscheinungen aus, sichert die gleiche Viscosität der zu untersuchenden — und der Vergleichslösung und ermöglicht die einfache Auswertung der gefundenen Wellengrößen.

Als indifferentes Salz kommt gewöhnlich Chlorammonium zur Verwendung. Mit Ammoniak und Tylose-Lösung vermischt liefert es nach Hohn (Dr. Hans Hohn: Chemische Analysen mit dem Polarographen, Julius Springer, 1938) eine vorzügliche Grundlösung zur Bestimmung von Cu, Zn, Ni, Co, sowie von Mn.

Die Grundlösung wird nach Hohn zweckmäßig wie folgt dargestellt:

Man löst 200 g Chlorammonium in einem Liter dest. Wasser, fügt 200 ccm conc. Ammoniak, sowie 200 ccm zweiprozentige Tylose-Lösung hinzu und füllt das Gemisch zu 2000 ccm auf. Die fertige Grundlösung bringt man in eine Vorratsflasche und pipettiert für je eine Cu-Bestimmung 20 ccm ab. Die Grundlösung kommt also im Verhältnis zur Kupferlösung in vierfachem Überschuß zur Anwendung.

Zur elektroanalytischen Kupferbestimmung bringt man zweckmäßig in ein 50 ccm fassendes Becherglas mit im Boden eingeschmolzenem Platindraht so viel reines Quecksilber, daß der eingeschmolzene Draht vollkommen bedeckt wird und fügt zuerst 20 ccm Grundlösung, dann 5 ccm der zu untersuchenden Lösung in's Becherglas, rührt mit einem Glasstab gut durch und stellt das Gemisch auf die Anodenfeder des Polarographen.

Zur Festlegung der Windungszahlen, zwischen welchen die Aufnahme der Kupferwelle erfolgen soll, können die Literaturangaben nur Anhaltspunkte liefern, da Beginn und Endpunkt der Welle in hohem Grade von der Konzentration und dem Ruhepotential der Lösung sowie von der Galvanometer-Empfindlichkeit abhängen. Vergleichbare Werte können nur erhalten werden, falls Vergleichslösungen der zu bestimmenden Lösungen vollkommen gleich vorbereitet sind und die elektroanalytischen Bestimmungen unter denselben mechanischen und physikalischen Bedingungen, möglichst rasch hintereinander zur Ausführung gelangen.

Da die größten Fehler durch die verschiedene chemische Vorbereitungsweise des Vergleichs- und Analysenmaterials verursacht werden, soll man dem Lösungsvorgang besondere Aufmerksamkeit widmen. Im hiesigen Laboratorium werden die Bestimmungen durchwegs in salpetersaurer Lösung ausgeführt. Das zur Herstellung der Vergleichslösung dienende, chemisch reine Kupfer wird genau auf dieselbe Weise in Lösung gebracht, wie das zu untersuchende Erz und auch das Eindampfen bis zur Syrupkonsistenz soll in beiden Fällen bis zu demselben Grade erfolgen.

Wenn man sowohl das zu untersuchende Erz, wie das zu Vergleichszwecken dienende, chemisch reine Kupfer in derselben Säure löst, die Lösungen gleich weitgehend eindampft, verdünnt und mit derselben Menge der gleichen Grundlösung vermischt, so muß man unbedingt zu verlässlichen Resultaten gelangen. Die dritte Bedingung, die Anwendung der gleichen Galvanometer-

Empfindlichkeit, kann bei gleichen Konzentrationen leicht erfüllt werden.

In weiterer Folge interessiert uns nun die Frage, welche Wellenabschnitte der zu bestimmenden Kupferlösung und der nächstliegenden Vergleichslösung eigentlich verglichen werden sollen? Zwischen welchen Windungszahlen soll die Wellenbestimmung erfolgen? Diese Frage kann nur auf Grund geeigneter Vorversuche Beantwortung finden. Man beginnt zweckmäßig mit der Bestimmung der Vergleichslösungen und ermittelt für eine jede Vergleichslösung diejenigen Windungszahlen der Kohlrausch-Walze, bei denen die Kupferwelle beginnt bzw. endet. Hierauf bestimmt man die Größe der „Grundwelle“, d. h. diejenige Wellengröße, welche durch ein Gemisch von 20 ccm Grundlösung und 5 ccm destillierten Wassers innerhalb derselben Windungszahlen beschrieben wird. In Kenntnis dieser beiden Werte ergibt sich nun die Größe der Kupferwelle der Vergleichslösungen aus der Differenz der Vergleichslösungs-Welle und der Grundwelle.

Falls man die Wellengröße aller Vergleichslösungen bereits voraus genau bestimmt, so ist die Wahl der nächstliegenden, entsprechendsten Vergleichslösung eine sehr leichte. Um nicht mehrere Vorratsgläser in die Hand nehmen zu müssen, numeriert man sämtliche Vergleichslösungs-Vorratsgläser eines Elementes fortlaufend von 1—10, bzw. 1—15, etc., und vermerkt in einer Zusammenstellung die zugehörigen Wellenhöhen und Konzentrationen. Die vorhergehende Feststellung der Vergleichslösungs-Wellengrößen kann dadurch vereinfacht werden, daß man bloß die Wellengrößen des ersten und des letzten Gliedes einer Vergleichslösungs-Reihe bestimmt und die Werte der Zwischenglieder durch Interpolation berechnet. Diese Bestimmungsweise ist umsomehr zulässig, als man bei der Wahl der entsprechendsten Vergleichslösung nur annähernde Werte benötigt. Bei der eigentlichen Kupferbestimmung muß dann die ausgewählte Vergleichslösung ohnehin nochmals — u. zw. wie wir oben gesehen haben, zwecks Ausschaltung der Fehlerquellen möglichst rasch zusammen mit der zu untersuchenden Kupferlösung — bestimmt werden.

Wie man sieht, sind die einzelnen Vorgänge derart vereinfacht worden, daß die Methode sowohl in chemischer, wie in polarographischer Hinsicht das denkbar einfachste darstellt.

Um auch die praktischen und rechnerischen Griffe der Methode genügend klar vor Augen zu führen, will ich nachstehend einige praktische Beispiele angeben:

I. Als erstes Beispiel soll die Untersuchung eines Erzes mit weniger als 1.0 % Kupfergehalt wiedergeben werden.

Als Vergleichslösung wurde eine, aus chemisch reinem Kupfer hergestellte Kupfernitratlösung benutzt, welche pro 5 ccm 0.00127 g Cu enthielt. Als Meßgerät diente der, mit meiner Ablesungsvorrichtung versehene Polarograph von Dr. H. Geissler, Bonn, Type No. 5, 1937.

Ein Gemisch von 20 ccm Grundlösung und 5 ccm der obigen Vergleichslösung wurde bei 4 V Akkumulator-Spannung und 1/50 Galvanometer-Empfindlichkeit auf dem Polarographen derart untersucht, daß man das Handrad der Kohlrausch'schen Walze von Windungszahl 4.0 bis Windungszahl 0.0 langsam zurückdrehte und die Lage des reflektierten Lichtstrahles von 0.2—0.2 Windung notierte.

Die gefundenen Werte wurden in Tabelle No. I. zusammengestellt, wo die erste Kolonne die Windungszahlen der Kohlrausch'schen Walze, die zweite Kolonne die jeweilig der Windungszahl entsprechende, auf der Millimeter-Skala abgelesene Lage des Lichtstreifchens und die dritte Kolonne die Differenz zweier aufeinander folgender Ablesungen veranschaulicht:

Windungszahl der Kohlrausch'schen Walze	Ablesung in mm	Differenz zweier aufeinander folgenden Ablesungen
4.0	122.0	
3.8	121.0	1.0
3.6	119.5	1.5
3.4	117.0	2.5
3.2	113.5	3.7
3.0	107.0	6.3
2.8	97.0	10.0
2.6	84.2	12.8
2.4	71.0	13.2
2.2	61.0	10.0
2.0	55.6	5.5
1.8	52.0	3.5
1.6	50.0	2.0
1.4	48.8	1.2
1.2	47.2	1.6
1.0	45.0	2.2
0.8	42.0	3.0
0.6	37.0	4.3
0.4	32.7	5.0
0.2	27.0	5.7
0.0	11.2	15.8

Tabelle No. I.

Die Welle zeigt zwei verschiedene Anstiege. Die erste fällt zwischen die Windungszahlen 1.6 und 4.0, die zweite aber zwischen die Windungszahlen 0.0 und 1.6. Da der zweite Anstieg von mehreren, im Betrieb unkontrollierbaren Faktoren abhängt und sehr oft unverlässliche Werte liefert, ist für Vergleichszwecke stets die erste, zwischen die Windungen 1.6 und 4.0 fallende Welle empfohlen worden. Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, beginnt diese Welle mit dem Ablesungsunterschied 1.0 (siehe die dritte Kolonne!), erreicht ihr Maximum zwischen den Windungszahlen 2.4 und 2.6, nimmt dann stufenweise ab und endet zwischen den Windungszahlen 1.4 und 1.6 mit einem Ablesungsunterschied von 1.2. Die Beginn- und Endunterschiede sind also praktisch gleich groß und gewährleisten eine verlässliche Auswertungsbasis.

Wenn man aus der Lage des Lichtstreifchens bei Windung 4.0 diejenige bei Windung 1.6 in Abzug bringt, so resultiert eine Wellengröße von $122.0 - 50.0 = 72$ mm. Bevor man aber diese Zahl als Auswertungsbasis verwendet, tut man gut, das Gemisch von Grundlösung + Kupferlösung in Bezug auf Zeitbeständigkeit zu prüfen. Es wurde nämlich gefunden, daß größere Mengen überschüssigen Ammoniaks enthaltende Lösungen — besonders in Gegenwart von viel Fe, Al und Ti — nicht vollkommen reaktionsfrei sind und nur nach längerem Stehen einen gewissen Gleichgewichtszustand erreichen.

Zur Feststellung der zeitlichen Verhältnisse dieser unerwünschten Veränderungen haben wir 7 Gemische von je 20 ccm Grundlösung und 5 ccm Kupferlösung (mit einem Gesamt-Kupferhalt von 0.00127 g) bereitgestellt und diese Gemische mit Zeitunterschieden von 5—5 Minuten untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle No. II. veranschaulicht:

1.	Wellengröße unmittelbar nach dem Vermischen	68.0 mm,
2.	„ nach 5 Minuten	68.6 „
3.	„ „ 10 „	69.4 „
4.	„ „ 15 „	69.7 „
5.	„ „ 20 „	70.8 „
6.	„ „ 25 „	71.6 „
7.	„ „ 30 „	72.0 „

Tabelle No. II.

Die Reaktion beginnt also sofort nach dem Vermischen. Sie ist anfänglich eine langsame, nimmt aber nach 10—15 Minuten zu und erst nach 25 bis 30 Minuten wieder ab. Die Untersuchung

des Gemisches sollte also entweder sofort nach dem Vermischen, oder aber nach einer Pause von etwa 30 Minuten erfolgen. Nachdem es sich um rasch verdampfende Lösungen handelt und nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach von verschiedenen, im vorhinein nicht bestimmbareren Faktoren abhängt, erscheint es zweckmäßiger, die Bestimmung sofort nach dem Vermischen vorzunehmen, umso mehr, als die Bestimmung ja bloß wenige Sekunden erfordert.

Die folgende Aufgabe war die Bestimmung der Wellengröße der Grundlösung. Zu diesem Zwecke wurden 20 ccm der Grundlösung mit 5 ccm destillierten Wassers vermischt und die Größe der Welle bei 4 V Akkumulatorspannung und $1/30$ Galvanometer-Empfindlichkeit zwischen den Windungen 1.6 und 4.0 sofort nach dem Vermischen bestimmt. Sie wurde unter den obigen Bedingungen zu 3.2 mm gefunden. Bringt man letztere Wertzahl von der Wellengröße des Gemisches von 20 ccm Grundlösung + 5 ccm Kupferlösung in Abzug, so erhält man die richtige Wellengröße der neuen Kupferlösung.

Da man im Falle der Bestimmung von größeren Kupfermenngen auch mit der Anwendung von kleineren Galvanometer-Empfindlichkeiten rechnen muß, wurde die Größe der Grundwelle — unter sonst unveränderten Versuchsbedingungen — auch bei den Galvanometer-Empfindlichkeiten von $1/50$, $1/100$, $1/200$ und $1/300$ bestimmt. Es wurden

für Galvanometer-Empf.	$1/50$	1.4 mm,	
„	$1/100$	0.8 „	
„	$1/200$	0.4 „	und
„	$1/300$	0.5 „	

gefunden.

Zur Auswertung der Kupferwelle genügt bereits eine einzige, naheliegende Vergleichswelle. Handelt es sich aber um wissenschaftliche Bestimmungen, so tut man gut, die nächst niedrigere und die nächst höhere Vergleichslösung zwecks Auswertung herbeizuziehen. Auf diese Weise erhält man drei Werte, welche bereits die Gerade des Konzentrations- und Wellenhöhen-Koordinatensystems bestimmen und die graphische Kontrolle der Richtigkeit der Wellenhöhen-Verhältnisse gestatten.

Um die bereits besprochene Kupferwelle unseres obigen Beispiels durch zwei neue Werte zu ergänzen, wurde die bekannte, 0.00127 g Cu pro 5 ccm enthaltende Kupferlösung mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnt und dieser Vorgang mit der so erhaltenen neuen Lösung nochmals wiederholt.

Nun standen bereits drei Kupferlösungen zu Verfügung, deren entsprechende Wellengrößen zu nachstehenden Werten gefunden wurden:

Lösung mit 0.00127 g Cu pro 5 ccm	68.0 mm,
„ „ 0.000635 „ „ „ 5 „	37.0 „
„ „ 0.000317 „ „ „ 5 „	19.8 „

Nach Abzug der Grundwelle (3.2 mm) erhält man die reinen Kupferwellen für

0.00127 g Cu pro 5 ccm zu	64.8 mm,
0.000635 „ „ „ 5 „ „	33.8 „
0.000317 „ „ „ 5 „ „	16.6 „

Im Besitz der obigen Vergleichswerte können unbekannte Kupferlösungen mit 0.00127 — 0.000317 Cu pro 5 ccm mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0.005\%$ (auf die Prozent-Wertzahlen bezogen!) bestimmt werden.

Als praktisches Beispiel sei nachstehend die Analyse einer Erzprobe des Erzbergwerks Reesk in Oberungarn angeführt:

2.0004 g der mittelfein zerriebenen Probe wurde mit 20 ccm Königswasser behandelt, mit Wasser verdünnt, filtriert, zur Syrupdicke eingedampft, in einen 20 ccm-Meßkolben gebracht, die Lösung bis zur Marke aufgefüllt, dann 5 ccm der Lösung mit 20 ccm der Grundlösung vermischt und unmittelbar nach dem Vermischen bei Galvanometer-Empfindlichkeit $1/30$ zwischen den Windungszahlen 1.6 und 4.0 bestimmt.

Die Größe der Cu-Welle wurde nach Abzug der Grundwelle zu $33.8 - 3.2 = 30.6$ mm gefunden.

Vergleicht man letztere Wertzahl mit der Wellengröße der nächstliegenden Vergleichslösung (0.000635 g Cu pro 5 ccm = 33.8 mm Wellengröße) so ergibt sich der Cu-Gehalt der unbekanntenen Lösung zu

$$\text{Cu} = \frac{0.000635 \times 30.6}{33.8} \times 200 = 0.114\%.$$

Wählt man die zweitnächste Vergleichslösung als Auswertungs-Stützpunkt, so findet man den Kupfer-Gehalt zu

$$\text{Cu} = \frac{0.0003175 \times 30.6}{16.6} \times 200 = 0.117\%.$$

Wählt man endlich die dritte Lösung, so gelangt man zu dem Werte:

$$\text{Cu} = \frac{0.00127 \times 30.6}{64.8} \times 200 = 0.119\%.$$

Die prozentuellen Wertzahlen zeigen also nur in der dritten Dezimale Abweichungen und der Kupfergehalt des untersuchten Erzes kann mit großer Genauigkeit mit

$$\text{Cu} = 0.11\%$$

in Rechnung genommen werden.

Je größer der Unterschied zwischen den Wellen der Vergleichslösungen und der zu bestimmenden Elektrolyte, desto unsicherer die Bestimmung. Als Beispiel soll die Analyse eines Erzes mit etwa 0.7—0.8% Kupfergehalt — ebenfalls der Erzgrube von Reesk entstammend — angeführt werden.

Die genau nach der bereits angegebenen Analysenvorschrift hergestellte Erzlösung (Einwaage: 2.0295 g Erz) lieferte bei 4 V Akkumulator-Spannung und 1/30 Galvanometer-Empfindlichkeit zwischen den Windungszahlen 1.6 und 4.0 eine Welle von

$$169.8 - 3.2 = 166.6 \text{ mm.}$$

Wenn man zur Auswertung dieser Welle die Vergleichslösung mit 0.00127 g Cu pro 5 ccm verwendet, so ergibt sich ein Kupfergehalt von

$$\text{Cu} = \frac{0.00127 \times 166.6 \times 4 \times 100}{64.8 \times 2.0295} = 0.643 \%,$$

gegenüber dem gewichtsanalytisch festgestellten Cu-Gehalt von

$$\text{Cu} = 0.76\%.$$

Die gefundene Wertzahl ist infolge der großen Wellenunterschiede — 64.8 mm gegenüber von 166.6 mm — viel zu klein. In derartigen Fällen wird die Bestimmung noch durch gewisse elektrochemische Gegebenheiten, — wie z. B. die bei großen Wellen stets störend empfundene größere Oscillation, sowie die infolge von größeren Torsionswinkeln des Galvanometer-Spiegels beobachtete schiefe Lage des reflektierten Lichtstreifchens, usw., usw., — erschwert.

Dieselben Schwierigkeiten treten auch im umgekehrten Falle auf. Vergleicht man z. B. eine, bei 1/100 Galvanometer-Empfindlichkeit erhaltene, 58.1 mm große Welle der zu untersuchenden Erzlösung mit der, unter denselben Bedingungen erhaltenen, 216.0

mm großen Welle einer pro 5 ccm 0.01585 g Cu enthaltenden Vergleichslösung, so erhält man eine Wertzahl von

$$\text{Cu} = \frac{0.01585 \times 58.1 \times 4 \times 100}{216.0 \times 2.0293} = 0.840\%$$

Diese Wertzahl ist entschieden viel zu groß, da die Vergleichswelle zu groß war. Man kann im allgemeinen sagen:

„Ist die Vergleichswelle bedeutend kleiner, als die Welle der zu bestimmenden Lösung, so fallen die gefundenen Wertzahlen zu klein aus. Ist sie bedeutend größer, so erhält man stets zu hohe Werte. Nach unseren Erfahrungen sind bei den verglichenen Wellen Unterschiede von höchstens 40—50 mm zulässig.“

Als wir z. B. die bei 1/100 Galvanometer-Empfindlichkeit bestimmte, 58.1 mm große Welle der zu untersuchenden Erzlösung auf Grund einer Vergleichslösung mit 0.00635 g Cu pro 5 ccm und 96.4 mm Wellengröße bei 1/100 Galv.-Empf. auswerteten, erhielten wir bereits brauchbare Werte:

$$\text{Cu} = \frac{0.00635 \times 58.1 \times 4 \times 100}{96.4 \times 2.0293} = 0.765\%$$

Dieser Wert stimmt mit demjenigen auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen

$$\text{Cu} = 0.760\%$$

gut überein.

Das obige Beispiel zeigt ganz eindeutig, daß die Genauigkeit einer Bestimmung eigentlich von der Zahl und der Einstellung der Vergleichslösungen abhängt: je näherstehend die zu Vergleichszwecke verwendete Lösung, desto größer die Wahrscheinlichkeit der einwandfreien Bestimmung. Wäre die Bereithaltung einer entsprechenden Zahl von Vergleichslösungen wegen Raummangel, usw., undurchführbar, so sollte man wenigstens Stammlösungen bereithalten und die jeweils erforderliche Vergleichslösung je nach Bedarf durch Verdünnung herstellen. Die zur Orientierung erforderlichen Daten können teilweise berechnet, teilweise durch Interpolation gewonnen werden.

Bei entsprechender Vorbereitung und etwas Übung versagt die Methode nie. Die Durchführung der elektroanalytischen Bestimmung erfordert bloß einige Sekunden und liefert stets verläßliche, einwandfreie Werte.

Polarometrische Schnellmethode zur Bestimmung von kleinen Kobaltmengen in Erzen und Gesteinen.

In Abwesenheit von Zn und Ni sind kleine Kobaltmengen verhältnismäßig sehr einfach, ohne chemische Vortrennung und photographische Registrierung der polarographischen Welle bestimmbar, falls entsprechender Ammoniak-Überschuß zur Anwendung gelangt. In ammoniakalischer Lösung werden nämlich Fe, Al, Cr und Ti vollkommen ausgeschieden, während Co und Mn in Form von komplexen Ammonsalzen in Lösung bleiben. Ebenso geht das eventuell vorhandene Cu in Lösung, doch wirken weder Cu, noch Mn störend, da die Cu-Welle im Polarogramm weit vor-, die Mn-Welle aber genügend weit hinter der Co-Welle erscheint.

Die erforderliche Grundlösung wird zweckmäßig nach Dr. Hans Hohn (Dr. Hans Hohn: Chemische Analyse mit dem Polarographen, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1937, Seite 41) durch Vermischen von 200 ccm conc. Ammoniak, 200 ccm 2%-iger Tyloسلösung, 200 g Chlorammonium und 1600 ccm dest. Wasser hergestellt. Die Tylose-Lösung wirkt als Beruhigungs-Kolloid und regelt den Tropfenfall des Quecksilbers bzw. die Viscosität der Lösung, während das Chlorammonium die Gestalt der Co-Welle verbessert.

Die Versuche wurden mit dem Dr. Geissler'schen Polarographen (Modell No. 5) bei 1/30 Galvanometer-Empfindlichkeit durchgeführt und die polarographische Lösung durchwegs durch Vermischen von 20 ccm Grundlösung mit 5 ccm der zu untersuchenden Kobaltlösung hergestellt. Falls die zu untersuchende Lösung wenig Co neben viel Fe bzw. Al enthält, soll die Bestimmung der Co-Welle unmittelbar nach dem Vermischen der Lösungen erfolgen, da das Gemisch nicht ganz reaktionsfrei ist und gewisse Fehler infolge von Adsorptionserscheinungen, etc., auftreten können.

Bei einer Akkumulatorspannung von 4 Volt erscheint die Co-Welle zwischen der 5. und 7. Windung der Kohlrausch-Walze.

Das Wesen der Bestimmung liegt darin, daß man 5 ccm der möglichst konzentrierten, salzsauren Erzlösung mit 20 ccm der ammoniakalischen Grundlösung vermischt und die, der 5.0 und 7.0 Windung der Kohlrausch'schen Walze entsprechende Lage des reflektierten Lichtstreifens bei 1/30 Galvanometer-Empfindlichkeit und 4 V. Akkumulator-Spannung an einer, über dem

Licht-Schacht angebrachten und mit seitlich verschiebbaren Zeigern versehenen Millimeter-Skala, oder an einem Zeiss'schen Glas-Meßstab mit 1/10-Millimeter-Einteilung abliest. Der Unterschied der beiden Ablesungen gibt die Höhe der Kobaltwelle unmittelbar in Millimetern an. Die Auswertung der Welle erfolgt mit Hilfe von entsprechenden Vergleichslösungen.

Man beginnt zweckmäßig mit der Bestimmung der Wellenlage der Grundlösung. Hierzu werden 20 ccm der ammoniakalischen Grundlösung mit 5 ccm dest. Wasser vermischt, die Tropfkathode eingetaucht, die Galvanometer-Empfindlichkeit auf 1/30- und die Akkumulator-Spannung auf 4 V. eingestellt, das Abgreifrädchen der Kohlrausch-Walze auf Windung 7.0 gestellt, die Galvanometerlampe eingeschaltet (der Galvanometer selbst wird einige Minuten früher desarretiert) und die Lage des Lichtstrahls mit Hilfe der seitlich verschiebbaren Zeigern auf der Millimeterskala abgelesen. Man nimmt zweckmäßig eine 6—10-fache Handlupe bzw. ein Fernrohr zu Hilfe und gibt die Lage des Lichtstrahls in Zehntelmillimetern ab. Nun dreht man die Kohlrausch-Walze um 0.2-Windung (= 40 Millivolt Spannungsunterschied) zurück und bestimmt die der 6.8-ten Windung entsprechende Lage des reflektierten Lichtstrahls. Die Zurückdrehung der Kohlrausch-Walze und die Ablesung der Lichtstrahl-Lage wird bis zur Windungszahl 5.0 fortgesetzt. Die Ablesungen der verschiedenen Lichtstrahl-Lagen in Millimetern, bzw. die Unterschiede von je zwei nach einander folgenden Ablesungen — ebenfalls in Millimetern — werden durch nachstehende Zusammenstellung versinnlicht:

Windungszahl der Kohlrausch-Walze	An der Mm-leiste abgelesene Lage des Lichtstreifens	Unterschied zwischen zwei nacheinander folgenden Ablesungen
7.0	83.3	
6.8	83.0	0.3
6.6	82.2	0.8
6.4	80.8	1.4
6.2	78.8	2.0
6.0	75.7	3.1
5.8	72.0	3.7
5.6	68.1	3.9
5.4	64.3	3.8
5.2	61.0	3.3
5.0	59.0	2.0

Man sieht, daß bereits die Grundlösung eine ziemlich große Welle liefert. Die Größe dieser „Grundwelle“ muß stets genau bestimmt werden, da dieser Wert die Vergleichsbasis für die eigentliche Kobaltbestimmung bildet. Die Entstehung der Grundwelle kann dadurch erklärt werden, daß die Tropfkathode in allen Fällen einen elektrischen Strom von ganz bestimmter Größe erfordert, da ja die Oberfläche der Tropfkathode ständig erneuert wird und ein jedes neugebildete Quecksilbertröpfchen auf das Kathodenpotential aufgeladen werden muß. Es entsteht ein elektrischer Strom, welcher durch die Lösung dringt und die Grundwelle wird durch diesen elektrischen „Ladestrom“ gebildet.

Wenn man nun die Grundlösung statt destillierten Wassers mit der zu untersuchenden Kobaltilösung vermischt und die, der 7.0 und 5.0 Windung entsprechenden Werte von neuem bestimmt, so zeigen die Wertzahlen des letzteren Gemisches im Verhältnis zum Gemisch Grundlösung — dest. Wasser gut wahrnehmbare und genau bestimmbare Erhöhung und aus dieser Vergrößerung der Wellenhöhe kann die gesuchte Materialmenge — unter Zuhilfenahme von entsprechenden Vergleichslösungen — leicht berechnet werden.

Die Kennzahlen der zweiten Kolonne der obigen Tabelle dürfen natürlich nicht als absolute Werte betrachtet werden, da sich die Lage des reflektierten Lichtstrahls bei verschiedenen Messungen auch dann verändert, wenn man die Messungen immer streng bei ein- und derselben Windungszahl vornimmt. Die Lage des Lichtstrahls hängt nämlich von einer ganzen Reihe chemischer und physikalischer Verhältnisse ab. Die geringste Ortsveränderung des Galvanometers zeitigt bereits eine merkliche Verschiebung des Lichtstreifens und ähnliche Verschiebungen werden beobachtet, wenn man z. B. die Kapillare austauscht, oder die Bestimmung der Wellengröße bei anderen Temperaturgraden vornimmt, usw. Das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Zahlen bleibt aber nahezu konstant, so daß die Wertunterschiede zwischen den entsprechenden Windungszahlen bei quantitativen Bestimmungen als Anhaltspunkte dienen können. Aus dem Vergleich der Zahlenwerte der dritten Kolonne geht eindeutig hervor, daß die „Grundwelle“ bei der Windung 5.6 ihr Maximum erreicht und gegen die größeren Spannungen stufenweise-, gegen die kleineren hin aber ziemlich plötzlich fällt.

Nach Feststellung der entsprechenden Wellenpunkte der Grundlösung kann mit der eigentlichen Untersuchung begonnen werden.

Man löst etwa 2 g des zu untersuchenden Rohmaterials in 20 ccm Königswasser, läßt das Gemisch 15 Minuten stehen, verdampft den Säureüberschuß auf dem Dampfbad und darauffolgendes Erhitzen der bereits trockenen Masse am Sandbad bis etwa 180° C (die Salpetersäure muß vollkommen verjagt werden, da man nach unseren Erfahrungen in Gegenwart von Salpetersäure mehr oder weniger höhere Co-Werte erhält), löst den Rückstand in conc. Salzsäure, dampft bis zur Syrupdicke ein, spült die Lösung in einen 20-ccm-Meßkolben über und füllt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bis zur Marke auf. Man verwendet für je eine Bestimmung 5 ccm der Lösung (etwa 0.5 g Rohmaterial entsprechend). Bei der angegebenen Arbeitsweise ist der Co-Gehalt des zu untersuchenden Rohmaterials mit einer Genauigkeit von $\pm 0.002\%$ (auf die Prozent-Wertzahlen bezogen) bestimmbar.

Nun gibt man in einen 50-ccm-Becherglas mit in den Boden eingeschmolzenen Platindraht so viel reinen Quecksilber, daß der Platindraht vollkommen bedeckt wird und pipettiert in das so vorbereitete Gefäß zuerst 20 ccm Grundlösung, dann 5 ccm der zu untersuchenden Kobaltlösung, mischt die Flüssigkeit mit einem Glasstab gut durch und stellt das Gefäß auf die Anodenfeder des Polarographen. (Kontakt zwischen eingeschmolzenem Platindraht und Anodenfeder sorgfältig prüfen!) Die obigen Vorbereitungsmaßnahmen müssen sehr sorgfältig ausgeführt werden, da der Erfolg durch die geringste Nachlässigkeit in Frage gestellt werden kann. Man muß ferner auf die vollkommene Trockenheit des Elektrolyt-Gefäßchens achten und die Menge des Quecksilbers stets so groß nehmen, daß der eingeschmolzene Platindraht auch dann nicht benetzt wird, wenn das gefüllte Bechergläschen während den verschiedenen Manipulationen mehrweniger erschüttert wird. Der Akkumulator des Polarographen soll etwa 30 Minuten vor Beginn der Bestimmungen eingeschaltet werden, da die Spannung anfangs immer etwas zu hoch erscheint und der Gleichgewichtszustand sich verhältnismäßig langsam einstellt. Die Akkumulatorspannung wird vor jeder Bestimmung mit einem guten Vergrößerungsglas abgelesen und — falls erforderlich — mit Hilfe des Grob- und Feinregulier-Widerstandes auf genau 4 Volt eingestellt.

Bei der Bestimmung wird genau so vorgegangen, wie bei der Untersuchung der Grundlösung, d. h. man bestimmt die Lage des reflektierten Lichtstreifens zuerst bei Windung 7.0 und geht — die Bestimmung nach einer jedesmaligen Rückdrehung der

Kohlrausch-Walze um 0.2-Windung wiederholend — bis zur Windung 5.0 zurück.

Um den Vergleich der entsprechenden Werte zu erleichtern, enthält die nachstehende Zusammenstellung die Kennzahlen der Grundlösung und der zu untersuchenden Lösung stets in benachbarten Kolonnen.

Windungszahl der Kohlrausch- Walze	Lage des Lichtstreifens der Grund- lösung	Lage des Lichtstreifens der zu unters. Lösung	Differenz 2 benachb. der Grund- lösung	Ablesungen der zu unters. Lösung
7.0	83.3	79.1		
			0.3	0.2
6.8	83.0	78.9		
			0.8	0.9
6.6	82.2	78.0		
			1.4	2.3
6.4	80.8	75.7		
			2.0	3.2
6.2	78.8	72.5		
			3.1	3.4
6.0	75.7	69.1		
			3.7	3.3
5.8	72.0	65.8		
			3.9	3.8
5.6	68.1	62.0		
			3.8	3.1
5.4	64.3	58.9		
			3.3	3.0
5.2	61.0	55.9		
			2.0	2.0
5.0	59.0	53.9		
Größe der Welle:	83.3	79.1		
	—59.0	—53.9		
	24.3 mm	25.2 mm		

Wenn man die Wellenlagen der beiden Ablesungsendpunkte — entsprechend Windung 7.0 und 5.0 — miteinander vergleicht, so sieht man ohne weiteres, daß die Gegenwart von Co deutlich nachgewiesen werden kann. Aus den kleinen Größenunterschieden geht aber klar hervor, daß im Falle von so kleinen Substanzmengen äußerst sorgfältig vorgegangen werden muß. Der Unterschied der beiden Wellengrößen beträgt nämlich bloß 0.9 mm,

so daß eine einwandfreie Ablesung der Wellengrößen nur bei Verwendung von Zeiss'schen Glasmaßstäben und eines Fernrohres möglich ist.

Wenn man die entsprechenden Zahlen von Kolonne IV. und V. miteinander vergleicht, so findet man, daß die Co-Welle steiler beginnt, als die Welle der Grundlösung, doch früher verflacht, als die Grundwelle, infolge dessen der Größenunterschied der beiden Wellen ziemlich klein ausfällt.

Die Empfindlichkeit der Ablesung und zugleich die Genauigkeit der Bestimmung kann dadurch vergrößert werden, daß man statt der — zwischen Windung 7.0 und 5.0 liegenden Ganzen Welle — die zwischen den Windungen 6.0 und 6.8 ermittelten Teilwellen mit einander vergleicht. Im letzteren Falle beträgt die Größe der Grundwelle $82.2 - 75.7 = 6.5$ mm, während die Welle der Co-haltigen Lösung $78.0 - 69.1 = 8.9$ mm ausmacht. Der Größenunterschied der beiden Wellen erreicht also in diesem Falle 2.4 mm — im Gegensatz zu dem früher gefundenen Wellenunterschied von bloß 0.9 mm — wodurch die Genauigkeit der Ablesung bzw. die Verlässlichkeit der Bestimmung fast dreifacht werden kann. Trotzdem diese Ablesungs-Abänderung auf den ersten Blick vielleicht etwas willkürlich erscheint, begeht man keinen Fehler, falls man auch der quantitativen Bestimmung diese „günstigste Teilwelle“ zu Grunde legt. Einen großen Vorteil dieser, hier zum ersten Male veröffentlichten „Methode zur unmittelbaren Ablesung der Wellengrößen“ ersehe ich eben in jenem Umstande, daß die, in regelmäßigen Abschnitten erfolgende, zahlenmäßige Bestimmung der entsprechenden Punkte der Wellenlinien ein bedeutend genaueres Bild der Welleneigenschaften entfaltet, als die photographische Abbildung der Welle, ohne daß diese Bestimmungsart mehr Arbeit bedeuten würde. Die genaue Festlegung der Vergleichs-Stützpunkte braucht nämlich nur ein einziges Mal durchgeführt zu werden. Sobald diese „entsprechendsten Stützpunkte der Wellengrößen-Berechnung“ einmal zur Verfügung stehen, hat man eigentlich nichts anderes zu tun, als die beiden Endpunkte abzulesen, welche letztere Arbeit auch bei größter Genauigkeit der Ablesung bloß einige Sekunden in Anspruch nimmt. Nach der grundlegenden „Wellenanalyse“ schrumpft die Bestimmung zu einem einfachen Lösungsvorgang und vier Wellenstützpunkts-Ablesungen zusammen.

Die meiste Zeit und Arbeit nimmt die Vorbereitung der elektrolytischen Lösung in Anspruch. Die polarometrische Bestimmung selbst, sowie die Auswertung der Meßwerte kann inner-

halb von einigen Minuten ausgeführt werden. Im Gegensatz hierzu erfordert bei der photographischen Ausführung das Hervorrufen, Auswaschen, Trocknen und Ausmessen eine Mehrarbeit von mindestens 35—50 Minuten, wobei man noch bedenken soll, daß die Wellenanalyse bei Spurenbestimmungen weit verlässlichere Werte liefert, als die normale, photographische Ausführungsweise.

Die Auswertung der Wellen-Zahlenwerte kann umso genauer geschehen, je mehr Vergleichslösungen zur Verfügung stehen. Da Größe und Gestalt der Welle in hohem Grade von der Konzentration des Elektrolyts abhängen, kann nur diejenige Vergleichslösung als verlässlicher Auswertungs-Stützpunkt gelten, deren Konzentration nicht wesentlich von derjenigen der zu bestimmenden Lösung abweicht. Man tut wohl, von jedem der öfters zur Bestimmung gelangenden Elemente 10—20 Lösungen bereit zu halten und die Wellen-Kennzahlen einer jeden Vergleichslösung genau anzugeben. Im Besitze einer entsprechenden Zahl von gewissenhaft vorbereiteten Vergleichslösungen ist der Gang der Untersuchung eigentlich ein sehr einfacher:

1. Man bestimmt die Wellengröße der zu untersuchenden Lösung auf Grund der, für das fragliche Element gefundenen bzw. festgelegten Orientierungsdaten.

2. Man bestimmt unmittelbar hierauf die Wellengröße der nächstliegenden Vergleichslösung, überzeugt sich von der richtigen Wahl der, für die vorhergehende Bestimmung zugrundegelegten Windungszahlen und wiederholt nötigenfalls die Bestimmung der zu untersuchenden Lösung.

3. Man berechnet aus den erhaltenen Daten den Gehalt der zu untersuchenden Lösung.

Wird große Genauigkeit erfordert, oder besteht zwischen Wellengröße und Substanzgehalt kein einfaches Verhältnis, so zieht man je eine Vergleichslösung größerer und kleinerer Konzentration zu Rate.

In der nachstehenden, die Auswertung versinnlichenden Zusammenstellung enthält

Kolonne I. diejenigen Windungszahlen der Kohlrausch'schen Walze, bei welchen die betreffenden Bestimmungen erfolgten.

Kolonne II. die Wellenanalyse einer Vergleichslösung mit 0.00016 g Co pro 5 ccm.

Kolonne III. die Wellenanalyse einer Vergleichslösung mit 0.000064 g Co pro 5 ccm.

Kolonne IV. die Wellenanalyse einer Vergleichslösung mit 0.000032 g Co pro 5 ccm.

Kolonne V. die Wellenanalyse einer, mit Königswasser aufgeschlossenen und einfach mit Wasser verdünnten, also nitrat-haltigen Lösung eines unbekanntes Rohmaterials.

Kolonne VI. die Wellenanalyse derselben, mit Königswasser aufgeschlossenen, jedoch vollkommen abgerauchten und mit Salzsäure aufgenommenen, also nitratfreien Rohmaterials.

Kolonne VII. die Wellenanalyse eines Gemisches von 20 cm reiner, ammoniakalischer Grundlösung und 5 cm dest. Wasser.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
7.0	91.2	85.4	82.8	82.0	77.7	79.9
6.8	91.2	85.0	82.3	78.2	77.4	79.5
6.6	90.2	84.0	81.8	76.8	75.0	78.9
6.4	88.8	82.6	80.7	74.9	73.9	77.7
6.2	85.2	80.0	78.4	71.5	70.9	75.7
6.0	79.1	75.9	74.9	68.0	67.7	72.9
5.8	72.9	71.0	70.8	65.0	64.8	69.2
5.6	68.0	66.8	66.7	61.3	60.9	65.2
5.4	64.0	63.0	62.6	58.0	57.5	61.7
5.2	60.9	60.0	59.6	55.3	54.4	58.2
5.0	58.7	57.7	57.1	53.1	52.2	56.0
4.8	56.4	55.7	55.0	51.9	51.0	54.2
4.6	54.9	54.0	53.8	50.4	50.0	53.0
4.4	53.5	52.9	52.8	49.4	49.0	52.0

Die Größe der Welle beträgt also bei

Kolonne	I.	0.0 mm,
„	II.	37.7 „
„	III.	32.1 „
„	IV.	29.5 „
„	V.	28.8 „
„	VI.	28.4 „
„	VII.	27.5 „

Man sieht, daß die Werte der nitrat-haltigen Lösung (Kolonne V.) von den entsprechenden Werten der übrigen Lösungen — wohl infolge des positiveren Ruhepotentials der nitrat-haltigen Lösung — bedeutendere Abweichungen zeigen, weshalb die Wellenhöhen aus den Wertunterschieden entsprechend Windungszahl 6.8 und 4.4 berechnet wurden.

Beim Vergleich der Analysendaten der Kolonnen VI. und VII. fällt sofort auf, daß der Unterschied der beiden Wellengrößen auch diesmal 0.9 mm beträgt, trotzdem daß diesmal ganz ande-

ren Windungszahlen entsprechende Unterschiede als Berechnungspunkte dienen. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß man bei so kleinen Gehalten derart übereinstimmende Resultate nicht immer erwarten kann.

Da die allgemeinen Eigenschaften der Wellen am vorteilhaftesten durch die Differenzen der aufeinanderfolgenden Ablesungen versinnlicht werden, gibt nachstehende Zusammenstellung die Differenzen der in vorhergehender Tabelle wiedergegebenen Ablesungen in Millimetern an:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
7.0						
	0.0	0.4	0.5	3.8	0.3	0.4 mm
6.8						
	1.0	1.0	0.5	1.4	2.4	0.6 „
6.6						
	1.4	1.4	1.1	1.9	1.1	1.2 „
6.4						
	3.6	2.6	2.3	3.4	3.0	2.0 „
6.2						
	6.1	4.1	3.5	3.5	3.2	2.8 „
6.0						
	6.2	4.9	4.1	3.5	2.9	3.7 „
5.8						
	4.9	4.2	4.1	3.7	3.9	4.0 „
5.6						
	4.0	3.8	4.1	3.3	3.4	3.5 „
5.4						
	3.1	3.0	3.0	2.7	3.1	3.5 „
5.2						
	2.2	2.3	2.5	2.2	2.2	2.2 „
5.0						
	2.3	2.0	2.1	1.2	1.2	1.8 „
4.8						
	1.5	1.7	1.2	1.5	1.0	1.2 „
4.6						
	1.4	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0 „
4.4						

Die Zusammenstellung zeigt, daß die einzelnen Wellen nach Windung 6.4 ziemlich steil beginnen und nach kurzem Steigen langsam, stufenweise fallen. Eine Ausnahme ist nur bei der, in nitratthaltiger Lösung bestimmten Co-Welle wahrnehmbar. Hier

sehen wir sogar an drei Stellen unregelmäßige Sprünge, als Warnung, das man bei mehrwertigen Elementen der Schwefelammonium-Gruppe nitrathaltige Lösungen womöglich vermeiden soll. Auch sollen die zu vergleichenden Lösungen möglichs keine verschiedenen Anionen enthalten.

Aus der Zusammenstellung geht des weiteren hervor, daß die größte Welle der größten Konzentration entspricht, etc., ferner, das die Wellen zwischen die Windungen 4.6 und 6.8 fallen. Die Größe der Wellen zwischen den genannten Windungszahlen sind:

II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
36.5	31.0	28.5	27.8	27.4	26.5 mm

Die eigentliche Größe der Co-Welle erhält man durch Abzug der Wertzahl der Grundwelle aus obigen Werten:

II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
9.8	4.5	2.0	1.3	0.9	0.0 mm

Demnach entspricht:

einem Co-Gehalt von 0.00016 g	eine Wellengröße von	9.8 mm,
„ „ „ 0.000064 „ „ „ „	„ „ „	4.5 „;
„ „ „ 0.000032 „ „ „ „	„ „ „	2.0 „
der unbekanntem, nitrathaltigen Lösung		1.3 „
„ „ nitratfreien „		0.9 „

Aus obigen Ziffern kann der Co-Gehalt der unbekanntem Lösung sehr einfach wie folgt berechnet werden:

$$9.8 : 0.00016 = 0.9 : x$$

woraus

$$x = 0.0000146 \text{ g Co.}$$

Da wir 2 g Erz eingewogen haben und hievon 0.5 g für die Bestimmung entnahmen, beträgt der Co-gehalt des unbekanntem Erzes:

$$\text{Co} = 0.0029\%.$$

Falls man Lösung III. der Berechnung zu Grunde legt, erhält man auf Grund ähnlicher Berechnung:

$$\text{Co} = 0.0025\%.$$

Wenn man endlich von Lösung IV. ausgeht, erhält man den Co-Gehalt zu

$$\text{Co} = 0.0029\%.$$

Wie man sieht, stimmen die Resultate vorzüglich überein. Die Bestimmung ist — samt Vorbereitung der Lösung — binnen 30 Minuten ausführbar.

Untersuchung des Wassers der Budapester Szent-István-Quelle.

In der Ausarbeitung der Untersuchungsmethodik der Mineralwässer hat sich besonders der bekannte ungarische Forscher, Professor L. W. Winkler, in der Übertragung dieser Methoden in die Praxis aber der langjährige Leiter des Laboratoriums der Kön. Ung. Geologischen Reichsanstalt, Oberdirektor für Versuchswesen Dr. Koloman Emszt hervorgetan.

Um diese Methoden zu überprüfen und überall, wo es angebracht erschien, durch polarometrische Verfahren zu ersetzen bzw. zu ergänzen, habe ich das Wasser der „Szent István“-Quelle einer sehr gründlichen, chemischen und physikalischen Untersuchung unterworfen.

Die Untersuchung der Szent István-Quelle bot für die Überprüfung der verschiedenen Untersuchungsvorschriften auch schon deshalb eine besonders günstige Gelegenheit, weil dasselbe Wasser gleichzeitig auch im Laboratorium der Haupt- und Residenzstadt Budapest zur Untersuchung gelangte. Der Leiter der hauptstädtischen Untersuchungen, Herr Oberchemiker Dr. Karl Sarló, hat die Resultate seiner Untersuchungen mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt und da die Untersuchungen in beiden Instituten doppelt ausgeführt wurden, standen mir für jeden einzelnen Bestandteil die Resultate von vier parallelen Untersuchungen zur Verfügung.

Bei der Auswahl der Untersuchungsmethoden verfolgte ich das allgemeine Prinzip, daß die in größeren Mengen vorhandenen Bestandteile nach den bestbewährten makrochemischen Methoden, die in kleineren Mengen oder bloß in Spuren vorhandenen Bestandteile aber mit Hilfe des Spektrographen, des Polarographen, des Polarometers, etc. zur Untersuchung gelangen sollten.

Die Wasserproben wurden am 10. November 1938, zwischen 10³⁰ und 12³⁰ an Ort und Stelle, in Gegenwart aller, an der Untersuchung irgendwie beteiligten Fachleute, genommen.

Die Temperatur der Luft wurde mit Hilfe eines, in 0.2 C-Grade eingeteilten, in einer Entfernung von etwa 25 m von der Quelle frei aufgehängten Thermometers festgestellt. Zu Beginn der Probenahme — also um 10 Uhr 30 Minuten — wurde die Temperatur der Luft zu 9.4° C, zu Ende der Probenahme — also um 12 Uhr 30 Minuten — zu 10.7° C gefunden.

Zur Bestimmung der Temperatur des ausströmenden Wassers wurde ein gekapselter Quellenthermometer an ein Brett be-

festigt und unmittelbar in den Wasserstrahl gehalten. Nach fünf Minuten konnte die Temperatur zu 76.6°C gemessen werden. Ich muß aber bemerken, daß diese Messung sich nur auf die Temperatur des bereits entspannten Wassers bezieht. Die Temperatur des unter Druck befindlichen Wassers ist jedenfalls entsprechend höher.

Zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure wurde zu einer ammoniakalischen Chlorbariumlösung, welche in gutschließenden, mit eingefetteten Stöpseln versehenen, etwa 1 Liter fassenden Glasflaschen bereitgestellt wurde, je 500—500 ccm heißes Wasser — so rasch als nur irgend möglich — gegossen. Zur Abmessung dieser Wassermenge wurde eine Glasflasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel verwendet, welche in vollkommen gefülltem Zustande genau 500 ccm Wasser faßte. Diese Flasche wurde etwa fünf Minuten hindurch in den heißen Wasserstrahl hineingehalten, hierauf der Stöpsel rasch eingesetzt, die Flasche gut abgewischt und der Inhalt in die mit Chemikalien versetzte Flaschen gegossen.

In ähnlicher Weise wurde die, zur Bestimmung des Gesamtschwefels dienende Probe genommen. 500—500 ccm heißes Wasser wurde in entsprechend vorbereitete, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzte Glasflaschen gebracht.

Für die Zwecke der chemischen, spektrographischen, polarometrischen Untersuchung wurden 20 Stück grüne, 1.5 Liter fassende Glasflaschen mit Patentverschluß mit dem heißen Wasser gefüllt. Vor der Füllung wurden die Flaschen einige Male mit dem heißen Wasser gut ausgespült.

A) Chemische Untersuchungen:

1. Abdampfrückstand.

Zur Bestimmung des Abdampfrückstandes wurden 1000 ccm Wasser in 6 cm hohen Platinschalen von 12 cm Durchmesser zuerst auf dem Sandbade, hierauf — nach Beginn der Krustenbildung — auf dem Dampfbade vorsichtig eingedampft. Vorsichtshalber wurden die Platinschalen mit Victor-Meyer'schen Glastrichtern bedeckt. Da die Krustenbildung die Verdunstung des Wassers sehr verlangsamt, rührt man den Inhalt der Schalen von Zeit zu Zeit um. Die Schalen wurden nach völligem Eintrocknen mit Uhrgläsern bedeckt und in elektrische Trockenschränke mit automatischer Temperatur-Regelung gebracht, wo sie 12 Stunden lang bei 105°C belassen wurden.

Wir haben gefunden, daß man das Eindampfen des Wassers zu Beginn ohne jede Gefahr auf dem Sandbade, oder noch zweckmäßiger über etwa 2 cm dicke Asbestplatten vornehmen kann. Sobald die Krustenbildung beginnt, setzt man die Schale auf das Wasserbad und beendet hier das Eindampfen. Um etwaige spätere Materialverluste zu verhüten, beläßt man die Schalen nach dem Eindampfen noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade.

Nach zwölfstündigem Trocknen bei 105° C wurden die Schalen vorsichtig herausgenommen, mit trockenem Tuche abgewischt, im Exsiccator abgekühlt und gewogen.

1000 ccm Wasser hinterließen nach zwölfstündigem Trocknen bei 105° 1.1322 g
Rückstand.

Der Parallelversuch lieferte 1.1326 g
Abdampfrückstand.

2. Trockenrückstand bei 180° C.

Der durch Trocknen bei 105° C erhaltene Rückstand wurde nach dem Abwägen eine halbe Stunde lang bei 105° C, darauf folgend etwa 6 Stunden lang im elektrischen Trockenschrank bei 180° C belassen, im CaCl₂-Exsiccator abgekühlt, abgewischt und gewogen.

Der bei 180° C getrocknete Rückstand wog. 1.1167 g.

Der Parallelversuch lieferte einen Wert von 1.1173 g.

3. Schwefelsaurer Rückstand:

Neuerdings wird in vielen Fällen auch die Bestimmung des schwefelsauren Rückstandes gewünscht. Zu diesem Zwecke wurde der unter 2. erhaltene Rückstand mit Wasser befeuchtet, die durchgefuechtete Substanz mit einem Glasstabe von den Seitenwänden der Schale abgekratzt, der Glasstab mit möglichst wenig Wasser in die Schale gespült und etwa 10 ccm 50%-ige Schwefelsäure in die Schale gebracht.

Das schwefelsaure Gemisch wurde hierauf auf dem Wasserbade eingedampft, darauffolgend die Schwefelsäure auf dem Sandbade abgeraucht. Das Abrauchen wurde solange fortgesetzt, bis sich die Schwefelsäure vollkommen verflüchtigte. Dann wurden die Schalen mit Uhrgläsern bedeckt und äußerst vorsichtig, über sehr kleiner Flamme, bis auf Rotglut erhitzt. Nun wurden die Schalen rund 30 Minuten lang gekühlt und gewogen.

1000 ccm Wasser lieferten 1.3541 g
schwefelsauren Rückstand.

Der Kontrollversuch ergab 1.3555 g.

4. Kieselsäure.

Bereits mehrere Forscher haben darauf hingewiesen, daß die quantitative Abscheidung der Kieselsäure nicht so einfach durchgeführt werden kann, wie man es auf den ersten Blick denkt. Der Kieselsäuregehalt des Wassers ist nämlich verhältnismäßig klein, während die Menge der gelösten Salze — besonders bei Mineralwässern — verhältnismäßig groß ist. Die Möglichkeit der Silicatbildung ist also in allen Fällen gegeben und ein Teil der Kieselsäure wird — trotz der öfteren Behandlung mit konzentrierter Salzsäure — in Form von Silicaten zurückbleiben. Auch bereits dehydrierte Kieselsäure kann sich von neuem mit Kationen — hauptsächlich des Kalziums und Magnesiums — verbinden, falls man das bereits vollkommen eingetrocknete und ausgewärmte Salzgemisch mit *warmen* wässerigen Flüssigkeiten behandelt. Ist die Kieselsäure also bereits dehydriert, so darf sie nur dann mit warmen Flüssigkeiten in Berührung kommen, wenn die Metallionen bereits entfernt sind. Die Kieselsäure soll man also immer kalt filtrieren und nur auf den Filter gebrachte Kieselsäure darf heiß gewaschen werden.

Da man im Filtrat der Kieselsäurebestimmung gewöhnlich noch die Metalle der dritten und vierten analytischen Gruppe bestimmen will, soll die Menge des einzudampfenden Wasser immer mit Rücksicht auf diese, im Filtrat zu bestimmenden Metalle erwählt werden.

Die meisten Mineralwässer enthalten beträchtliche Mengen von Karbonaten und Bikarbonaten. Fügt man die zur Abscheidung der Kieselsäure erforderliche Salzsäure erst während der Eindampfung oder gar in einem bereits fortgeschrittenem Stadium der Eindampfung zum Wasser, so kann das Wasser leicht aufschäumen und überlaufen und man muß das Eindampfen von neuem beginnen. Wir fügen deshalb die Salzsäure stets noch zum kalten, im Meßkolben befindlichen Wasser.

Ein 1000 ccm-Messkolben wird mit dem Untersuchungswasser bis zur Marke, dann mit konzentrierter Salzsäure beinahe vollgefüllt, einige Male umgeschwenkt und das Wasser zuerst auf dem Sandbade, dann — noch vor Beginn der eigentlichen Krustenbildung — auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Die vollkommen trockene Substanz wird noch etwa eine halbe Stunde lang am Wasserbade belassen, dann abgekühlt, mit etwa 10 ccm konzentrierter Salzsäure benetzt und von neuem eingedampft. Das Eindampfen und die Benetzung wird noch zweimal wiederholt. Hierauf bringt man die mit Uhrglas bedeckte Platinschale

in den elektrischen Trockenschrank und dehydriert die Kieselsäure durch zweistündiges Trocknen bei 110° C.

Die vollkommen dehydrierte Kieselsäure wird abgekühlt, die vollkommen kalte Substanz mit etwa 10 ccm konzentrierter Salzsäure befeuchtet und nach einigen Minuten in etwa 100 ccm kaltem, destilliertem Wasser gelöst. Zur Beschleunigung der Auflösung rührt man die Salze mit einem Glasstabe kräftig und ausgiebig um und bringt die Kieselsäure möglichst rasch auf den Filter. Die Kieselsäure wird nun 1—2mal mit kaltem, dann mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und naß verbrannt.

Die so erhaltene Kieselsäure ist — trotz der vorsichtigsten Arbeit — nie ganz rein und soll deshalb durch Abrauchen mittels Fluorwasserstoffsäure bestimmt werden.

Man gibt zum ausgeglühten und genau abgewogenen Niederschlag einen Tropfen 50%-iger Schwefelsäure und einige ccm Fluorwasserstoffsäure und dampft auf dem Sandbade bis zum Aufhören der Schwefelsäure-Entweichung ein.

Der Rückstand wurde zuerst vorsichtig, dann einige Minuten lang über einem Mekerbrenner stark erhitzt, abgekühlt und gewogen.

Die Menge der Kieselsäure wurde auf diese Weise in 1000 ccm Untersuchungswasser zu 0.0514 g gefunden.

In einer zweiten 1000-ccm-Probe wurde die rohe, ungereinigte Kieselsäure nicht mit Fluorwasserstoffsäure abgeraucht, sondern durch einen Schmelzprozeß gereinigt.

Ich habe die rohe Kieselsäure mittels Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen, durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden, wie oben dehydriert und die so gereinigte Säure nochmals verbrannt und gewogen. Die Menge der so gereinigten Kieselsäure wurde zu 0.0515 g gefunden. Die Resultate der beiden Bestimmungen stimmen also sehr gut überein, aus Zweckmäßigkeitsgründen wird man aber lieber das Abrauchen der Kieselsäure mittels Fluorwasserstoffsäure wählen.

5. Abscheidung der Eisengruppe:

Das Filtrat der Kieselsäure wurde mit 5—6 Tropfen 30%-igen Wasserstoffsuperoxyds versetzt, das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und über kleiner Flamme solange erwärmt, bis der Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds vollkommen verjagt wurde. Die Flüssigkeit wurde nun abgekühlt, mit 1—2 g Chlorammonium

versetzt, bis zum gelinden Sieden erwärmt und schwach ammoniakalisch gemacht.

Die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit nahm eine etwas tiefere Färbung an, doch ein Niederschlag konnte nicht festgestellt werden. Diese Erscheinung — also das Ausbleiben der Niederschlagsbildung — wird bei geringem Eisengehalt stets beobachtet und man läßt in solchen Fällen die Flüssigkeit zweckmäßig etwa 24 Stunden lang der Ruhe über.

Am anderen Tage konnte nach Umschwenken der Flüssigkeit ein geringer Niederschlag am Boden des Gefäßes wahrgenommen werden. Die Flüssigkeit wurde sorgfältig filtriert, der Niederschlag mit heißem, ammoniumnitrat-haltigem Wasser gewaschen und naß verbrannt.

Die Menge des, aus dem Fe_2O_3 -Niederschlag berechneten Ferro-ions ($\text{Fe} \cdot \cdot$) wurde zu 0.00005 g gefunden.

Der geglühte Niederschlag wurde hierauf wie folgt auf Aluminium und Titan geprüft:

Es wurden einige Körnchen des reinsten Kaliumpyrosulfats zum, im Platintiegel befindlichen Niederschlag gefügt, der Tiegel bedeckt und das Gemisch über sehr kleiner Flamme vorsichtig bis zum ruhigen Schmelzfluß erwärmt. Der Tiegel wurde hierauf vollkommen abgekühlt und die Schmelze in 10%-iger Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mittels Schwefelwasserstoff warm reduziert und mit n/100-Kaliumpermanganatlösung vorsichtig titriert. Wurde der erhaltene Fe-Wert in Fe_2O_3 umgerechnet, so stellte es sich heraus, daß die ganze Menge des Fe_2O_3 -Niederschlages aus Eisen bestand. Die Anwesenheit von Aluminium und Titan konnte also einwandfrei nicht nachgewiesen werden.

Hiezu möchte ich bemerken, daß nach den Beobachtungen von Dr. Koloman Emszt die Gegenwart von Aluminiumverbindungen in vollkommen reinen Mineralwässern niemals nachgewiesen werden konnte. So oft er im Wasser die Gegenwart von Aluminium einwandfrei feststellen konnte, gelangte es stets durch den feinverteilten Schlamm in das Wasser.

Auch durch die, durch Herrn Dr. Tibor Szelényi durchgeführte spektrographische Untersuchung konnte die Gegenwart des Aluminiums und Titans nicht nachgewiesen werden.

6. Die Bestimmung des Calciums.

Das Calcium wurde nach den Angaben von L. W. Winkler (vgl. Zeitschrift für angew. Chemie, 31, I, 187, 1918) aus schwach essigsaurer Lösung in der Siedehitze abgeschieden.

Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat der Eisenbestimmung bis auf etwa 150 ccm eingengt, mit 10 ccm n/1 Essigsäure und 2 g Chlorammonium versetzt, bis zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Sieden — zweckmäßig aus einer Heißtitrierbürette — mit 20 ccm 2.5%-igen Ammoniumoxalats vermischt.

Der Niederschlag setzt sich sehr gut zu Boden und kann bereits nach 1—2 Stunden filtriert werden. Hat man es aber mit wichtigeren Bestimmungen zu tun, so wartet man zweckmäßig bis zum nächsten Tag. Man sammelt den Niederschlag auf einen Kelchtrichter, wäscht ihn zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser — die Menge des Gesamtwaschwassers soll 60—70 ccm nicht übersteigen! — trocknet den Niederschlag durch zweistündiges Erwärmen auf 105° C, trocknet es die Nacht hindurch über $\text{CaCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und wägt in Form von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die verschiedenen, bei der Schnellbestimmung des Calciums üblichen Ausführungsformen des Trocknens, wie z. B. die Behandlung des ausgewaschenen Niederschlages mit konzentriertem Aethyl- oder Methylalkohol, bzw. Aceton nebst darauffolgendem Trocknen im $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — Luftstrom, etc., geben stets zu hohe Werte. Die Feuchtigkeit haftet sehr hartnäckig am Niederschlag und kann nur durch Trocknen bei 105° C restlos entfernt werden. Will man also die Bestimmung rasch ausführen, so wird man stets mit Verbesserungswerten zu arbeiten haben.

Um den Unterschied zwischen den Analysenresultaten einerseits der Schnellmethode, andererseits der langsamen, vollkommenen Austrocknung des Niederschlages vor Augen zu führen, habe ich den Niederschlag in drei Phasen getrocknet.

a) Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit 10 ccm konzentrierten Alkohols behandelt und 15 Minuten lang im $\text{CaCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Luftstrom. getrocknet.

Zwei parallel ausgeführte Versuche lieferten nachstehende Werte:

23.9113	24.6237
—23.6761	—24.3856
0.2352 g	bzw. 0.2381 g

Zwischen den Niederschlägen finden wir also einen Unterschied von rund 3 mg, obzwar beide auf ganz dieselbe Art und Weise behandelt wurden. Der Gewichtsunterschied kann nur dadurch erklärt werden, daß im zweiten Niederschlag mehr Feuchtigkeit zurückgeblieben ist, als im ersten. Die einzelnen Manipulationen wurden nämlich mit der peinlichsten Sorgfalt ausgeführt und lassen überhaupt keine Fehlerquelle zu.

b) Die obigen Niederschläge wurden 24 Stunden lang im $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Exsiccator stehen gelassen und von neuem gewogen. Diese zweite Wägung ergab folgende Werte:

23.9101		24.6204
—23.6761		—24.3856
0.2340 g	bzw.	0.2348 g.

Wie man sieht, sind die Unterschiede schon bedeutend kleiner.

c) Die beiden Niederschläge wurden hierauf zwei Stunden lang bei 105°C getrocknet und darauffolgend 24 Stunden hindurch im $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Exsiccator stehen gelassen. Die dritte Wägung lieferte folgende Werte:

23.9063		24.6159
—23.6761		—24.3856
0.2302 g	bzw.	0.2303 g.

Die Niederschläge zeigen nunmehr praktisch keinen Unterschied. Das obige Beispiel zeigt, daß die „Schnellmethoden“ in ihrer bekannten Ausführungsform — Behandlung des Niederschlages mit konzentriertem Alkohol und nachfolgendes Trocknen im $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Strom — nur annähernde Werte liefern. Wünscht man genaue, verlässliche Werte zu erhalten, so muß der Niederschlag etwa 2 Stunden lang bei 105°C getrocknet werden und etwa 24 Stunden lang über $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stehen.

Die Menge des in 1000 ccm Untersuchungswasser befindlichen Ca-Ions beträgt also 0.1578 g.

Der Kontrollversuch lieferte einen Wert von 0.1579 g.

Die Resultate der langsamen, vollkommenen Trocknung stimmen also vorzüglich überein.

7. Die Bestimmung des Magnesiums.

Bei der Bestimmung des Magnesiums soll man immer trachten, kristallinische Niederschläge zu erhalten. Das gelingt stets, wenn man die Ammoniumphosphat-Lösung tropfenweise, unter fortwährendem Rühren zur heißen Lösung fügt. Ich verwende auch in diesem Falle die Winkler'sche Heißtitrierbürette.

Das Filtrat des Calciums wird mit etwa 3 g Ammoniumchlorid versetzt, bis zum gelinden Sieden erhitzt und unter Umschwenken mit 25 ccm 10%-igem Ammoniak vermischt. Nun gibt man aus der Heißtitrierbürette tropfenweise, unter fortwährendem Rühren 20 ccm 10%-ige Ammoniumphosphatlösung hinzu, bedeckt das Becherglas und läßt es etwa 24 Stunden lang an einem kühlen Ort stehen.

Am nächsten Tage bringt man den Niederschlag auf einen Kelchtrichter, behandelt es nach dem Auswaschen (ammoniakalisches Wasser!) mit etwa 10 ccm Aceton und läßt den Niederschlag 24 Stunden lang über $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stehen.

Ich habe in 1000 ccm Untersuchungswasser 0.0351 g Magnesium-Ion gefunden.

Der gleichzeitig ausgeführte Parallelversuch ergab einen Wert von 0.0353 g.

8. Die Bestimmung des Strontiums und Bariums.

Zur Bestimmung des Strontiums und Bariums geht man zweckmäßig aus dem Calciumoxalat-Niederschlag aus. Man erhitzt ein Gemisch von 10 ccm Konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser bis nahe zum Sieden und gießt die heiße, verdünnte Säure in kleinen Portionen auf den im Kelchtrichter befindlichen Niederschlag. Die abfließende Lösung wird in einem kleinen Becherglase aufgefangen. Hat man mit größeren Niederschlägen zu tun, so wirbelt man den Niederschlag während der Auflösung mit einem Glasstabe auf, um die ganze Menge des Niederschlages mit der Säure in Berührung zu bringen. Hat man die ganze Säuremenge aufgegossen, so stellt man das leere Bechergläschen unter den Kelchtrichter, erwärmt die salzsaure Lösung über einer kleinen Flamme bis ebenfalls nahe zum Sieden und gießt jetzt die erwärmte, salzsaure Lösung auf die, im Kelchtrichter eventuell noch zurückgebliebenen Niederschlagsreste. Sicherheitshalber gießt man die erwärmte Lösung auch noch ein drittes Mal auf den Wattebausch, wäscht sodann Trichter und Becherglas mit heißem Wasser aus und dampft die salzsaure Lösung des Calcium-Strontium-Barium-Gemisches zur Trockene.

Dieses Eindampfen wird zweckmäßig in einer kleinen Platinschale vorgenommen, da man die Oxalate durch gelindes Glühen in Karbonate überführen muß. Man erhitzt das trockene Salzgemisch über einer kleinen, freien Flamme, indem man die, mit einer Tiegelzange erfaßte Platinschale langsam über der Flamme bewegt. Hat man das Salzgemisch an einer Stelle bereits zur Rotglut erhitzt, so bewegt man die Schale weiter fort, bis die ganze Salzmenge umgewandelt wurde. Nun bedeckt man die Platinschale mit einem Uhrglase und bringt die Karbonate mit wenig verdünnter Salzsäure in Lösung.

Die salzsaure Lösung wird nun durch wenig Wasser verdünnt und in ein 50-ccm-Becherglas filtriert. Man soll hierbei möglichst sorgfältig vorgehen, da die Überführung der Oxalate in

Karbonate immer säureunlösliche Glührückstände hinterläßt, welche leicht in das Filtrat übergehen.

Die reine, salzsaure Lösung wird nun bis zur Trockene eingedampft und zur Überführung der Chloride in Nitrate dreimal mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht. Der feste Rückstand dient nun zur *Bestimmung des Strontiums und Bariums neben einander*.

Um diese Bestimmung mit sicherem Erfolge durchführen zu können, muß das Calcium vorher möglichst quantitativ entfernt werden. Das einzige Verfahren, welches die Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums neben einander auch ohne der vorhergehenden Abscheidung des Calciums gestattet, ist die polarographische Methode, doch kann diese Methode nur in solchen Fällen zur Anwendung gelangen, in welchen die Menge des Calciums nicht wesentlich diejenige des Strontiums und Bariums übersteigt. Ist die Menge des im Salzgemisch vorhandenen Calciums um mehr als etwa das drei- bis vierfache größer, als die Menge des Strontiums und Bariums, so versagt auch die polarographische Methode. Da in den meisten Wässern sowohl das Strontium, wie das Barium nur in sehr kleinen Mengen vorkommt und andererseits das Calcium immer in größeren Mengen vorhanden ist, muß auch der polarographischen bzw. polarometrischen Bestimmung des Bariums und Strontiums eine möglichst weitgehende Entfernung des Calciums vorangehen.

Diese Abscheidung des Calciums wurde noch bis vor kurzem ausschließlich nach der Methode des Herrn Professors Dr. L. von Szebellédy ausgeführt. Erst in letzterer Zeit haben wir die sehr genaue und leicht durchführbare Trennung nach S. G. Rawson (J. Soc. Chem. Ind., 1897, 16, 113) in unser Laboratorium eingeführt. Auf die letztere Methode hat uns eine Mitteilung W. Nolls (vgl. W. Noll: Zeitschrift für anorganische Chemie, 1931, 199, 193—208), aufmerksam gemacht, wonach die Abscheidung des Calciums aus dem Gemisch von Calcium-, Strontium- und Bariumnitrat nach der salpetersauren Methode von Rawson viel einfacher und genauer ausgeführt werden kann, als nach den älteren, alkoholischen bzw. aether-alkoholischen Trennungsv erfahren.

Da mir für die Zwecke der Trennung zwei Nitratgemische zur Verfügung standen, habe ich das eine Gemisch nach der Methode von Szebellédy, das andere nach der Methode von Rawson aufgearbeitet.

Die Methode von Szebellédy hat den großen Vorteil, daß sie

auch ohne gesundheitliche Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt werden kann, während dem man bei der Abscheidung des Calciums nach der Rawson'schen Methode wegen der Giftigkeit der nitrosen Dämpfe weitgehende Vorsichtsmaßregeln treffen muß.

Bei der praktischen Ausführungen der Trennung habe ich mich streng an die Szebellédy'schen Angaben (vgl. Zeitschr. für analytische Chemie 70, 45, 1927 und 78, 198, 1929) gehalten.

Ich habe das Nitratgemisch mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert, etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade eingetrocknet, dann in den selbsttätig regulierbaren elektrischen Trockenschrank gebracht und das mit einem Uhrglase bedeckte Salzgemisch etwa eine halbe Stunde lang zwischen 135 und 140° C, dann ebenfalls etwa eine halbe Stunde lang bei 180° C getrocknet.

Die Trennung des Calciums vom Strontium und Barium beruht auf der Feststellung, daß sich das Calciumnitrat verhältnismäßig sehr leicht in konzentriertem Aethyl- bzw. Isobutylalkohol löst, während die Nitrate des Strontiums und Calciums nur in sehr geringem Maße von den genannten Lösungsmitteln angegriffen werden. Die Bedingung des Gelingens der Trennung ist aber eine sehr vorsichtige und gründliche Trocknung bei etwa 180° C. Wird das sorgfältig vorgetrocknete Gemisch der drei Nitrate mit konzentriertem Aethyl- bzw. Isobutylalkohol behandelt, so geht praktisch nur das Calcium in Lösung und die beiden anderen Metalle bleiben quantitativ am Filter bzw. im Becherglas zurück.

Das vollkommen trockene Salzgemisch wurde zuerst mit 2.5 ccm wasserfreiem Aethylalkohol zerrieben — zum Zerreiben benutzt man einen, über der Bunsenflamme erweichten und durch rasches Aufdrücken auf die Tischplatte plattgedrückten Glasstab — einige Minuten absitzen gelassen und durch ein kleines, mit Alkohol benetztes Filter in einen kleinen gewogenen Platintiegel filtriert. Ist das Filtrat nicht vollkommen rein, so wird die Lösung nochmals filtriert. Ich pflege den Filtrierprozeß gewöhnlich mit Hilfe einer guten, etwa neuenfachen Lupe zu beobachten. Richtet man die Lupe auf den Schenkel des Trichters, so können die kleinsten festen Teile sofort wahrgenommen werden. Auch das Filtrat soll stets mit der Lupe auf vollkommene Klarheit kontrolliert werden, da man kleinere Teilchen mit freiem Auge oft nicht wahrnimmt und bei derartigen Bestimmungen, wo man oft bloß Spuren feststellen können wird, die größtmögliche Vorsicht angebracht ist.

Hierauf gießt man von neuem 2.5 ccm wasserfreien Alkohol auf das Nitratgemisch, zerreibt sorgfältig, läßt absitzen und

filtriert die Lösung ebenfalls in den abgewogenen Platintiegel. Die Extraktion wird hierauf noch zweimal, jedoch statt des Aethylalkohols mit wasserfreiem Isobutylalkohol, wiederholt und die gesammelten Filtrate bei 105° C eingetrocknet. Den Rückstand zerreibt man mit etwa 2—3 ccm 50% iger Schwefelsäure, trocknet und raucht auf dem Sandbade ab und wägt das Calcium als Calciumsulfat. Diese Bestimmung kann stets als Kontrolle der oben beschriebenen, Winkler'schen Calciumbestimmung dienen. Da die verwendeten Alkohole neben dem Calcium auch geringe Mengen von Strontium und Barium in Lösung bringen, soll von der Summe der gewogenen Calciumsulfatmenge rund 1 mg in Abzug gebracht werden.

Mit Berücksichtigung des obigen Verbesserungswertes wurde die in 1000 ccm Untersuchungswasser befindliche Menge des Calcium-Ions nach dem Szebellédy-Verfahren zu 0.1580 g gefunden. Dieser Wert stimmt mit dem früheren, nach Winkler erhaltenen, vorzüglich überein.

Beträgt die Menge des zu trennenden Salzgemisches mehrere Zehntelgramme, so wird man die Extraktion ein zweites, je sogar ein drittes Mal wiederholen müssen. Hiezu bringt man auf das Filter zuerst 1—2 ccm Aethylalkohol, dann 20—30 ccm warmes Wasser und löst die Nitrate des Strontiums und Bariums in das, die Hauptmenge dieser Salze enthaltende Becherglas zurück. Nun fügt man 1—2 Tropfen konz. Salpetersäure zur Lösung, dampft zur Trockene ein und trocknet die Salzmasse wie bereits beschrieben, zuerst bei 135—140-, dann bei 180° C und extrahiert mit viermal 2.5 ccm Butylalkohol. Ich habe jedoch gefunden, daß man bei Mineralwasseranalysen in den meisten Fällen bereits mit einer einzigen Extraktion auskommt, wenn man das Filtrat der Eisengruppe in einem Literkolben auf 1000 ccm auffüllt und dieser Stammlösung zur Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums — je nach dem zu erwartenden Calciumgehalt — 200 bis 400 ccm entnimmt.

Das calciumfreie Salzgemisch wird nun zur Trennung des Strontiums vom Barium mit Bromwasserstoffsäure behandelt und mit Isobutylalkohol ausgelaugt, wobei das Strontiumbromid in Lösung geht, da sich ein Gewichtsteil Strontiumbromid bereits in 12.4 Gewichtsteilen Butylalkohol löst, während 1 Gewichtsteil Bariumbromid zur Lösung 10.800 Gewichtsteile des Lösungsmittels erfordert.

Die wässrige Lösung des Strontium- und Bariumnitrats wird in einer, 25 ccm fassenden Quarzschale auf dem Wasserbade ein-

gedampft und einige Male mit starker, 40%-iger Bromwasserstoffsäure abgeraucht. Hierauf bringt man das Bromidgemisch in den selbsttätigen elektrischen Trockenschrank und trocknet es etwa eine halbe Stunde lang bei 180° C.

Man gibt nun zum Bromidgemisch 7 ccm wasserfreien Methylalkohol, wartet, bis vollkommene Lösung eintritt, fügt dann 7 ccm Butylalkohol hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die ganze Menge des Methylalkohols und die Hälfte des Butylalkohols verdampft ist und in der Quarzschale bzw. im Quarztiegel bloß 3—3.5 ccm Flüssigkeit zurückbleibt.

Man läßt erkalten und filtriert die Flüssigkeit durch ein ganz kleines Filter und unter Berücksichtigung der bereits erwähnten Vorsichtsmaßregeln in einen abgewogenen Platintiegel. Quarztiegel und Filter werden mit zweimal zwei ccm Butylalkohol ausgespült.

Nun fügt man zur vollkommen klaren Lösung einen Tropfen Bromwasserstoffsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt allmählich bis zur beginnenden Rotglut. Während der Erhitzung hebt man den Deckel des Platintiegels von Zeit zu Zeit ab, um den im Tiegel gebildeten Rauch entweichen zu lassen. Hört die Rauchbildung auf, so erhitzt man bis zur Rotglut, stellt dann den Platintiegel auf eine größere Kupferplatte und wägt nach genau zwei Minuten, ohne aber den Deckel des Platintiegels zu entfernen. Selbstverständlich muß auch das Abwägen des leeren Tiegels auf genau dieselbe Art und Weise geschehen. Mit Rücksicht auf die meist sehr kleinen Substanzmengen braucht der Extraktionsprozeß nicht wiederholt zu werden. Zur Verbesserung des Endwertes wird von der Menge des Strontiumbromids 0.6 mg in Abzug gebracht.

Die Menge des, in 1000 ccm Untersuchungswasser befindlichen Strontium-Ions wurde zu 0.0028 g gefunden. Der Kontrollversuch lieferte einen Wert von 0.0030 g.

Der in Isobutylalkohol unlösliche Rückstand wird mit warmem Wasser in einen kleinen Porcellantiegel gewaschen und zur Bestimmung des Bariums aufgehoben.

Der Kontrollversuch wurde nach den Angaben von A. W. Groves (vgl. A. W. Groves: Silicate Analysis, London, Thomas Murby, 1937, Seite 59 bis 62) durchgeführt. Die Trennung des Calciums vom Strontium beruht auf der Beobachtung, daß das trockene Calciumnitrat sich in konzentrierter Salpetersäure sehr leicht löst, während dem das trockene Strontiumnitrat praktisch vollkommen unlöslich ist.

Rawson brachte ursprünglich eine Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.6 in Vorschlag, doch erfordert die Entfernung des Calciums in diesem Falle größere Säuremengen, infolge dessen man bis auf ein spezifisches Gewicht von 1.445 herunterging. Die Trennung ist sehr scharf und liefert in allen Fällen vorzügliche Resultate. Sollte trotzdem Strontium verloren gehen, so ist das ausschließlich jenem Umstande zuzuschreiben, daß das Strontium in Form des Oxalats nur unvollkommen abgeschieden werden kann. Ist verhältnismäßig wenig Strontium zugegen, so beträgt der Verlust nur wenige Prozente. Sind aber größere Mengen von Strontium zugegen, so können die Strontiumverluste sogar 18% des vollen Strontiumgehaltes erreichen. Will man also die Bestimmung bzw. die Fällung des Strontiums in Form der Oxalate genauer gestalten, so muß man die Menge des Calciums vergrößern, indem man der Stammlösung 0.6 bis 1.0 g reines, strontiumfreies Calciumsalz zufügt.

Da im Untersuchungswasser auf 1 Gewichtsteil Strontium rund 50 Gewichtsteil Calcium fällt, habe ich eine derartige Manipulation nicht notwendig gefunden.

Das im Becherglas befindliche Nitratgemisch wird scharf getrocknet — am zweckmäßigsten im elektrischen Trockenschrank bei 140 bis 180° C — und hierauf vollkommen erkalten gelassen. Nun fügt man etwa 100 ccm konzentrierte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.445 zur Salzmasse und zerreibt die Masse mit einem Glasstabe aufs sorgfältigste. Der Lösungsvorgang soll unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen werden und man stellt das Becherglas zweckmäßig auch noch unter eine größere Glasglocke, erstens, um die giftigen Dämpfe möglichst hintanzuhalten, zweitens, um eine Verdünnung der konzentrierten Säure zu verhüten. Man hebt die Glocke von Zeit zu Zeit ab, rührt die Flüssigkeit gut um und wiederholt das so lange, bis die ganze Salzmenge in Lösung gegangen ist. Das suspendierte Strontiumnitrat verrät ihre Gegenwart durch eine meist geringe Opaleszenz.

Ich lasse die Lösung gewöhnlich 3 bis 4 Stunden lang stehen und rühre stündlich drei-viermal um. Sicherheitshalber lasse ich die Flüssigkeit bis zum nächsten Tage ruhig stehen.

Am nächsten Tage filtriert man die Flüssigkeit durch ein Jenaer Glasfilter Nö. G 4 und wäscht das am Filter befindliche Strontiumnitrat etwa zehnmal mit der speziellen Säure aus, um auch die letzten Spuren des Calciums zu entfernen. Da die Säuredämpfe alle Gummiteile der Saugvorrichtung sofort angreifen,

soll man die Gummischläuche durch Glasrohre, den Gummistöpsel mit Kork vertauschen.

Man setzt nun das Glasfilter beiseite, gießt die calciumhältige Säure aus der Saugflasche, wäscht die Flasche einige Male mit heißem Wasser aus, setzt dann das Glasfilter wieder auf und löst das Strontiumnitrat mittels warmen Wassers in die Saugflasche.

Man bringt nun die Strontiumnitrat-Lösung in einen, etwa 100 ccm fassendes Becherglas, fügt zwei Tropfen 50%-ige Schwefelsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Nun gibt man einige Tropfen absoluten Alkohols zur Masse und läßt es bis zum nächsten Tage stehen.

Am nächsten Tage bringt man den Strontiumsulfat-Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht mit 50%-igem Alkohol, verbrennt bei gelinder Rotglut und wägt als Strontiumsulfat.

Die Menge des, in 1000 ccm Untersuchungswasser befindlichen Strontium-Ions wurde zu 0.0028 g gefunden.

Zur *polarometrischen bzw. polarographischen Bestimmung des Strontiums und Bariums* wurde der, als Ausgangsmaterial dienende Calcium-, Strontium- und Bariumoxalat-Niederschlag aus drei verschiedenen Wasserproben nach den Angaben von L. W. Winkler abgeschieden.

Niederschlag No. 1. wurde aus 500 ccm Wasser, Niederschlag No. 2. ebenfalls aus 500 ccm Wasser, Niederschlag No. 3. aber aus 400 ccm Untersuchungswasser erhalten.

Alle drei Niederschläge wurden durch vollkommen gleichmäßige Behandlung in die Nitate übergeführt und bei 180° C getrocknet.

Das Calcium wurde bei den Niederschlägen No. 1. und No. 2. nach der Methode von *Ramson*-, beim Niederschlag No. 3. aber nach der Methode von Prof. *Szebellédy* extrahiert.

Nun wurde mit Nitratgemisch No. 1. eine genaue Wellenanalyse durchgeführt, worauf alle drei Gemische polarometrisch — auf Grund der Wellenanalytischen Daten — bestimmt wurden. Zuletzt wurden alle drei Proben auch polarographisch untersucht.

Zur polarometrischen Wellenanalyse wurde das Nitratgemisch in möglichst wenig Wasser gelöst, in einem 10-ccm-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt, mit 2 ccm n/1 Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung und 2 ccm n/1 Tetramethylammoniumchlorid-Lösung vermischt und bei 1/100 Galvanometerempfindlichkeit

und 2.6 Volt Akkumulatorspannung wellenanalytisch untersucht. Die n/1 Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung wurde aus dem 10%-igem Handelsprodukt durch entsprechende Verdünnung, die n/1 Tetramethylammoniumchlorid-Lösung aber durch Verdünnung und Neutralisierung mittels verdünnter Salzsäure hergestellt. Das obige Mischungsverhältnis wurde an Hand zahlreicher Versuche nach allen Richtungen hin ausprobiert.

Ba-Sr.

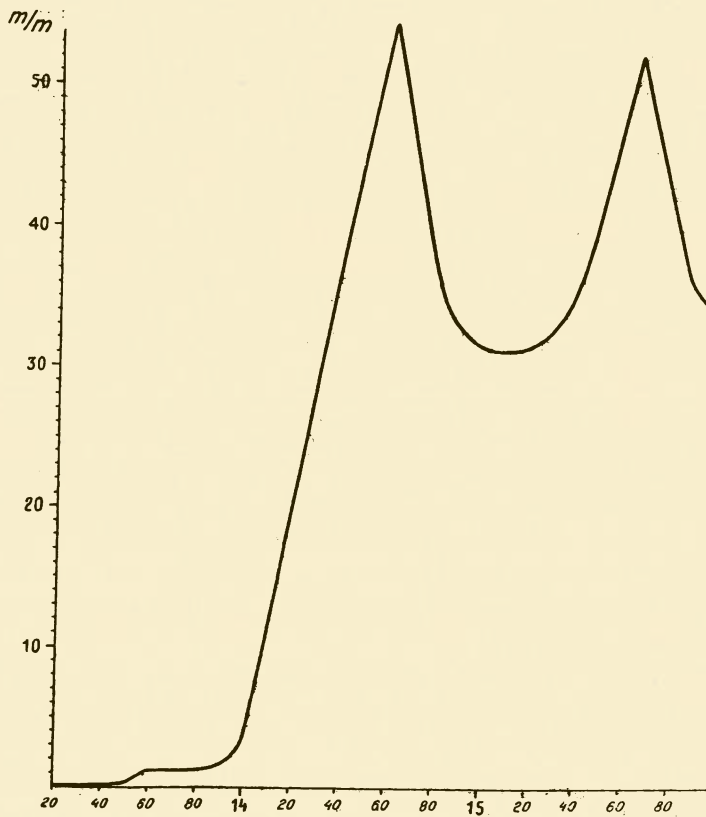


Abb. 7.

Die Resultate der Wellenanalyse aus Nitratgemisch No. 1. sind in Abbildung 7. graphisch dargestellt:

Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in mm	Ablesungen am Handrad in Volt	Ablesungen am Glasmaßstab in mm
13.20	0.0	14.60	50.6
13.30	0.3	14.70	49.0
13.40	0.4	14.80	38.6
13.50	0.4	14.90	33.3
13.60	1.3	15.00	31.6
13.70	1.4	15.10	31.0
13.80	1.4	15.20	31.1
13.90	1.6	15.30	32.1
14.00	3.3	15.40	34.3
14.10	11.0	15.50	39.0
14.20	19.4	15.60	45.3
14.30	27.3	15.70	52.0
14.40	35.0	15.80	43.3
14.50	43.0	15.90	36.2

Das Wellenbild in Abbildung 7. zeigt zwei deutliche Stufen. Die erste — die Stufe des Bariums — befindet sich zwischen den Handrad-Abschnitten 13 und 14, die zweite, die Stufe des Strontiums, tritt zwischen den Handradeinteilungen 15 und 16 auf. Man sieht aus der kleinen Bariumwelle, daß das Barium — im Verhältnis zum Strontium — nur in sehr kleinen Mengen vorhanden ist. Während die Ablesung am Glasmaßstab für die Bariumwelle bloß eine Höhe von rund 1 mm ergab, wurde die Strontiumwelle zu 29.7 mm gemessen.

Da eine Bariumwelle von 1 mm Größe unter den genannten Bedingungen einer Meßlösung von 0.02 mg Ba-Ion in 10 ccm entspricht, kann der Barium-Ion-Gehalt des Untersuchungswassers mit großer Genauigkeit zu $2 \times 0.2 = \dots\dots\dots 0.04$ mg Ba⁺ in 1000 ccm Wasser festgestellt werden. Bei der polarometrischen Schnellbestimmung des Bariums verfährt man nach den Resultaten der Wellenanalyse zweckmäßig wie folgt:

Man dreht das Handrad bis zum steilen Wellenanstieg vorwärts, geht dann soweit zurück, bis sich das reflektierte Lichtstreifen nicht mehr bewegt und liest — etwa zwischen den Handrad-Einteilungen 13.60 und 13.80 — ab, dreht dann weiter zurück, beobachtet den, zwischen den Handrad-Einteilungen 13.50 und 13.60 sichtbaren Sprung und liest zwischen den Handrad-Einteilungen 13.20 und 13.40 von neuem ab. Der Unterschied der beiden Ablesungen ergibt die Größe der Bariumwelle auf 500 ccm Untersuchungswasser bezogen.

Bei der Auswertung der Strontiumwelle wurde eine Meßlösung mit 1 mg Strontium-Ionengehalt pro 10 ccm als Basis der Berechnung benutzt. Diese Meßlösung lieferte eine Welle von 21.2 mm, woraus sich ein Strontiumgehalt von 1.4 mg pro 500 ccm Untersuchungswasser ergibt. Multipliziert man durch 2, so erhält man den Strontium-Ionengehalt des Untersuchungswassers zu 2.8 mg pro 1000 ccm Wasser.

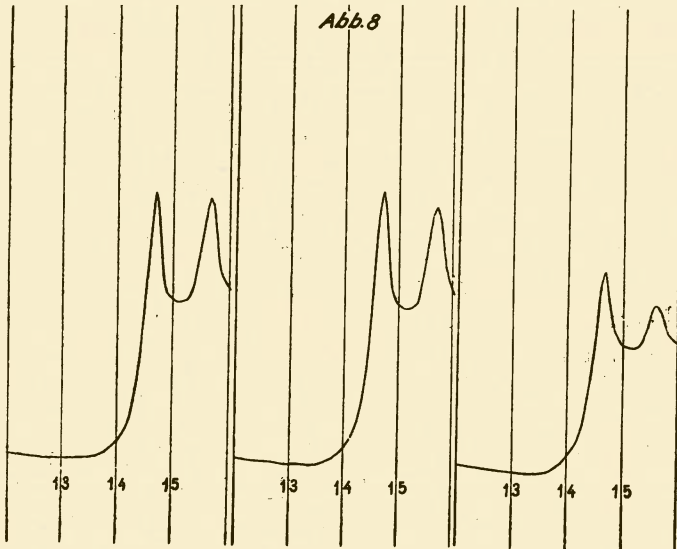


Abb. 8.

Abbildung 8 stellt das Polarogramm der drei Nitratgemische dar. Die beiden ersten Aufnahmen zeigen die Strontiumwellen aus 500 ccm-, die dritte Aufnahme die Welle aus 400 ccm Untersuchungswasser. Die erste Strontiumwelle ist 30.9 mm-, die zweite 31.1 mm-, die dritte Welle 24.8 mm groß. Rechnet man die dritte Welle auf 500 ccm Wasser um, so erhält man eine Wellengröße von 31 mm. Die Proportionalität zwischen den Wellen ist also sehr gut. Der größte Unterschied zwischen den Aufnahmen beträgt 0.2 mm und liegt somit weit unterhalb von 1%.

Noch genauer waren aber die polarometrischen Ablesungen, welche bis auf 0.1 mm übereinstimmten.

Die große Genauigkeit der polarometrischen Ablesungen tritt aber besonders im Falle des Bariums hervor. Während dem die Bariumwelle am Polarogramm nicht erkannt und noch weniger ausgewertet werden kann, tritt dieselbe in der Abbildung 7.

deutlich, scharf und gut auswertbar hervor. Bei den, aus 500 ccm Wasser erhaltenen Wellen des Polarogramms sieht man noch vor dem steilen Wellenanstieg eine gewisse Unsicherheit der Wellenlinie, was man als eine Andeutung auf das Vorhandensein einer Verunreinigung auffassen kann, bei der dritten Aufnahme — beim Polarogramm aus 400 ccm Wasser — verschwindet aber auch diese kleine Erhöhung.

Im übrigen zeigt die Wellenlinie der Polarogramme einen recht ruhigen Verlauf. Die Welle des Strontiums erscheint durch ein Maximum überragt. Hierauf folgt ein zweites Maximum: dasjenige des Calciums. Die Wellengröße des Strontiums wird zweckmäßig zwischen den beiden Maxima bestimmt. Es läßt sich ganz deutlich erkennen, daß die Wellenlinie nach dem zweiten Maximum beinahe so tief herunterkommt, als nach dem ersten, d. h. Calcium ist höchstens in Spuren vorhanden.

Das Calcium läßt sich also sowohl nach der Winkler'schen, bzw. Szebellédy'schen, wie nach der Rawson'schen Methode praktisch vollkommen entfernen und beide Methoden zeitigen vollkommen übereinstimmende Resultate.

Das Resultat der mitgeteilten Parallelversuche kann also wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Barium und Strontium sind polarometrisch in ein- und derselben Lösung, rasch und mit großer Genauigkeit bestimmbar.

2. Das Calcium läßt sich sowohl nach Szebellédy, wie nach Rawson mit gleichem Erfolge entfernen.

3. Die Abscheidung des Calciums, Strontiums und Bariums kann bei Mineralwässern — mit Rücksicht auf den verhältnismäßig sehr kleinen Strontiumgehalt — zweckmäßig nach den Angaben von L. W. Winkler zur Ausführung gelangen. Die Hinzufügung eines Calciumsalzes — zur Hebung der Calcium-Portion — ist nicht erforderlich.

4. Ist die Menge des Bariums sehr klein — im allgemeinen weniger als 0.1 mg, — so liefern die makro- und mikrochemischen Bestimmungsmethoden nur annähernde Werte und auch die polarographische Auswertung wird unsicher. Man zieht in solchen Fällen zweckmäßig die Polarometrie bzw. die Spektrographie zu Rate.

Das Versagen der Polarographie bei sehr kleinen Bariummengen ist darauf zurückzuführen, daß der Verlauf der Wellenlinie in Gegenwart der starken quaternären Basen bei Verwendung von großen Galvanometerempfindlichkeiten oft unsicher wird. Man müßte also bei kleineren Galvanometer-Empfindlich-

keiten arbeiten, was aber infolge der kleinen Wellenhöhen Schwierigkeiten in der Auswertung verursacht. Man ist also an die Polarometrie angewiesen, wo man auch bei kleineren Empfindlichkeiten stets gute Resultate erhält.

5. Mit Rücksicht auf den meist sehr kleinen Strontium- und Bariumgehalt soll man bei der Herstellung des Elektrolyts womöglich aus 500 ccm Untersuchungswasser ausgehen und die Lösung der Nitate auf ein kleines Volumen — möglichst 10 ccm — bringen.

6. Zwecks Ausschaltung der Wasserstoffentwicklung und der Einwirkung des Magnesiums soll in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxyd gearbeitet werden. Um aber die Lösung nicht zu stark zu alkalisieren und trotzdem genügende Mengen von Tetramethylammonium-Ionen in die Lösung bringen zu können, soll ein Gemisch von Tetramethylammoniumhydroxyd und Tetramethylammoniumchlorid angewendet werden. 10 ccm Strontium-Barium-Lösung werden zweckmäßig mit je 2 ccm der obigen Chemikalien vermischt.

7. Die polarometrische Bestimmung des Strontiums und Bariums bedeutet sehr große Ersparnis an Zeit und Material. Die Bestimmung dieser Elemente, welche bisher etwa 24 Stunden erforderte (natürlich von der Abscheidung des Calciums an gerechnet!), kann in etwa 5 Minuten ausgeführt werden, wobei man eine Genauigkeit von etwa 0.3% erreichen kann.

Ich muß aber nochmals betonen, daß *die Abscheidung des Calciums, Strontiums und Bariums in Form der Oxalate nach L. W. Winkler niemals Anspruch auf vollkommene Verlässlichkeit und äußerste Genauigkeit erheben kann*. Ist das Verhältnis von Strontium und Calcium etwa wie 1 : 50 oder ist verhältnismäßig noch weniger Calcium, bzw. mehr Strontium zugegen, so bleiben bei der Oxalatfällung nach Winkler bedeutendere Strontium-Mengen in Lösung und in solchen Fällen findet man natürlich auch bei der polarometrischen Bestimmung dieser Elemente zu niedrige Resultate.

Ist unbedingte Verlässlichkeit und große Genauigkeit erwünscht, so soll man das nachstehende Verfahren anwenden (vgl. A. W. Groves: *Silicate Analysis*, London, Thomas Murby, 1937, Seite 138—140).

500 ccm Wasser werden mit 50%-iger Schwefelsäure neutralisiert und noch etwa zehnmal so viel Säure zugefügt, als zur vollkommenen Neutralisierung verbraucht wurde. Nun dampft man am Wasserbade auf etwa 250 ccm ein, kühlt vollkommen ab,

fügt 1000 ccm 95—96%-igen, reinen Alkohol hinzu, mischt die Flüssigkeit gründlich durch und läßt über die Nacht stehen.

Nun filtriert man durch ein doppeltes Filter und wäscht den Niederschlag mit 75%-igem Alkohol gut aus.

Man bringt den ausgewaschenen Niederschlag in einen Platintiegel, verascht den Filter und erhitzt bis zur mäßigen Rotglut.

Hierauf schmilzt man die Sulphate mit reinem Natriumkarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert und wäscht die Karbonate solange mit sodahaltigem Wasser, bis etwa 1 ccm des Filtrats mit BaCl_2 keine Trübung mehr zeigt.

Man stellt jetzt ein 100-ccm-Becherglas unter den Trichter, bringt die am Filter befindlichen Karbonate mit verdünnter Salpetersäure in Lösung und wäscht das Filter mit lauwarmem Wasser gut aus.

Man dampft die salpetersaure Lösung auf dem Sandbade zur Trockene, entfernt das Calcium nach Rawson oder Szebellédy, und wäscht den am Glasfiltertiegel befindlichen, aus Strontium- und Bariumnitrat bestehenden Niederschlag sehr gut mit der spezifischen Säure aus.

Man bringt das Nitratgemisch mit wenig Wasser in Lösung, dampft auf ein kleines Volumen ein, bringt in einen 10-ccm-Meßkolben und bestimmt das Strontium und Barium polarometrisch.

Will man das Strontium und Barium gravimetrisch bestimmen, so neutralisiert man die salpetersaure Lösung durch Ammoniak, fügt einige Tropfen Essigsäure hinzu — die Gegenwart von Essigsäure verhindert die Ausscheidung des eventuell noch in Spuren vorhandenen Calciums — gibt 10 ccm Ammoniumacetat-Lösung (350 g Ammoniumacetat in 1 Liter) zur Flüssigkeit, bringt zum Sieden und bringt unter Umrühren 5 ccm Ammoniumbichromatlösung (100 g Ammoniumbichromat im Liter) in das Gemisch. Der Bariumchromat-Niederschlag setzt sich rasch zu Boden. Man läßt vollkommen erkalten, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht es so lange mit verdünnter Ammoniumacetat-Lösung (20 ccm der obigen, 35%-igen Lösung auf 1 Liter verdünnt), bis das ablaufende Waschwasser keine gelbe Farbe mehr zeigt.

Man verbrennt den Niederschlag und bringt es in Form von Bariumchromat zur Wägung.

Nimmt man grünliche Flecke am Niederschlag wahr, so ist das ein Zeichen, daß sich das Chromat reduziert hat. Man glüht ruhig weiter, bis die grünlichen Flecke vollkommen verschwinden.

Zur Bestimmung des Strontiums fügt man zum Filtrat des Bariumchromats einige Tropfen Salpetersäure, bringt die Lösung auf ein kleines Volumen und fällt das Strontium mittels Ammoniumkarbonat. Es ist wichtig, daß die Ammoniumkarbonat-Lösung ammoniakalisch reagiere.

Man bringt den Niederschlag auf das Filter, wäscht mit wenig heißem Wasser, löst den am Filter befindlichen Niederschlag in möglichst wenig warmer Salzsäure und wäscht mit Wasser nach. Wurde das Chrom nicht vollkommen durch Ammoniak gelöst, so kommt das jetzt zum Vorschein, indem die Lösung violette oder grüne Farbe annimmt, doch diese geringen Rückstände werden bei der späteren Behandlung des Strontiumsulphats vollkommen entfernt.

Man gibt nun einige Tropfen 50%-iger Schwefelsäure zur salzsauren Lösung, engt möglichst weitgehend ein, fügt die gleiche Menge Alkohol hinzu und läßt über die Nacht stehen.

Am nächsten Tage bringt man den Strontium-Sulphat-Niederschlag auf ein kleines Filter, verascht, glüht und wägt.

Sollte die spektroskopische Prüfung die Gegenwart von bedeutenderen Calcium-Mengen feststellen, so schmilzt man den Niederschlag mit Natriumkarbonat zusammen, laugt aus, filtriert, überführt in das Nitratgemisch und trennt von neuem nach Rawson.

Wie man sieht, hängt die Wahl der anzuwendenden Methode immer von der zu erwartenden Menge des Strontiums ab. Ist verhältnismäßig nur sehr wenig Strontium vorhanden, so fällt man nach Winkler, bestimmt die Gasemtmenge des Calcium-Strontium-Bariumoxalat-Niederschlages, überführt in die Nitrate, entfernt das Calcium nach Rawson oder Szebellédy und bestimmt das Strontium und Barium entweder polarometrisch, oder gravimetrisch.

Erwartet man bedeutendere Mengen von Strontium — etwa mehr als 2—3 mg pro 1000 ccm Untersuchungswasser — so bestimmt man das Strontium und Barium in einer besonderen Probe nach der beschriebenen Sulphat-Karbonat-Nitrat-Methode. Diese letztere Methode bringt die Gesamtmenge des Strontiums zur Fällung und liefert sehr genaue Werte. Das erhaltene Nitratgemisch kann man selbstverständlich ebenfalls sowohl polarometrisch, wie gravimetrisch bestimmen.

Die Bestimmung des Strontiums und Bariums war neben der Bestimmung des Lithiums immer ein sehr heikler Punkt der Mineralwasseranalyse und erst die neueren Arbeiten von Winkler.

Szebellédy, Rawson und Noll brachten vollkommene Klarheit in dieses Arbeitsgebiet.

Hat man etwas mehr Zeit, so empfiehlt es sich — besonders bei sehr kleinen Materialmengen — die gravimetrische Bestimmung des Bariums in Form des Bariumchromats nebst darauffolgender Bestimmung des Strontiums als Strontiumsulfat, hat man aber laufende Mineralwasser-Untersuchungen, so würde ich stets zur polarometrischen Bestimmung des Strontiums und Bariums anraten. Sie ist vollkommen verlässlich und kann äußerst rasch ausgeführt werden. Es darf allerdings nicht geleugnet werden, daß die Einstellung des Apparates gerade bei den alkalischen Reaktionen eine gewisse Übung erfordert.

9. Die Bestimmung des Kaliums, Natriums und Lithiums.

Die Bestimmung der Alkalien wird neuerdings seitens der Physiko-Chemiker als das Spezialgebiet der Polarographie bezeichnet, indem man die Gesamtmenge der Alkalien — in Kalium oder Natrium ausgedrückt — in wenigen Minuten mit großer Genauigkeit bestimmen kann, wogegen die bekannten gravimetrischen Methoden ohne Ausnahme mehrere Tage in Anspruch nehmen.

Nun besitzt aber die polarographische Bestimmung der Alkalien einen sehr schwachen Punkt: sie liefert stets die Summe der Alkalien, da die polarographische Bestimmung des Kaliums neben Natrium oder umgekehrt wegen der Nähe der Abscheidungspotentiale bisher noch nicht durchgeführt werden konnte. Man mußte stets die Gravimetrie zu Hilfe nehmen und nach der Bestimmung der Gesamtwelle das Kalium zur Abscheidung bringen, wonach man die Welle des Natriums erhalten und die Menge des Kaliums aus dem Unterschied der Wellengrößen berechnen konnte.

Es muß fernerhin noch bemerkt werden, daß die Alkalien in den Mineralwässern in beträchtlichen Mengen vorhanden sind, und daß sich die Alkalien schon aus diesem Grunde zu polarographischen Bestimmung nur weniger eignen.

Desto mehr eignet sich aber die polarographische Methode zur Bestimmung des, immer in kleinen Mengen vorhandenen Lithiums und wir werden sehen, daß das Lithium auch in Gegenwart von größeren Alkalimengen mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Für gewöhnlich kann man die polarographische bzw. polarometrische Bestimmung des Lithiums mit der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums und Natriums sehr zweckmäßig verbind-

den und diese Ausführungsform der Alkalibestimmung hat den großen Vorteil, daß man die langwierige gravimetrische Vorbereitung der polarometrischen Lithiumbestimmung erspart.

Dem Wesen nach besteht das kombinierte Verfahren der Kalium-Natrium-Lithiumbestimmung darin, daß man zunächst das Gemisch der reinen Chloride darstellt, das Lithium durch butylalkoholische Extraktion entfernt und polarometrisch bestimmt, hierauf aus dem Rückstand der butylalkoholischen Extraktion das Kalium abscheidet und die Menge des Natriums aus dem Unterschiede berechnet.

Dieses kombinierte Verfahren erfordert weniger als die Hälfte der bisherigen Analysenzeit und liefert sehr verlässliche Resultate.

Ich pflege die Darstellung der reinen Alkalichloride nach dem, durch Herrn Oberdirektor Dr. Koloman Emszt im hiesigen Laboratorium lange Jahre hindurch ausprobierten und vereinfachten Verfahren wie folgt auszuführen:

Man bringt 1000 ccm Wasser in einen 1500-ccm-Erlenmayerkolben, fügt einige Siedesteinchen hinzu und dampft bis zu etwa 100 ccm ein. Es tritt eine reichliche Ausscheidung von Karbonaten und Sulfaten ein.

Man filtriert die eingedampfte Lösung in ein 500-ccm-Becherglas oder Erlenmayerkolben, spült den 1.5-Literkolben gut aus und wäscht auch den am Filter befindlichen Niederschlag einigemale durch. Nun gibt man wieder einige Siedesteine in das Gefäß, engt bis zu etwa 70—80 ccm ein und fügt bei gelindem Sieden tropfenweise 5%-ige Bariumchloridlösung hinzu, um die Sulfate vollkommen auszufällen. Man läßt die Flüssigkeit noch einige Minuten lang sieden, wartet dann, bis sich der Niederschlag zu Boden setzt und prüft die Vollkommenheit der Sulfat-Ausfällung durch neuerliche Hinzufügung von Chlorbariumlösung nach. Diese Kontrolle gelingt am besten, wenn man die Chlorbariumlösung enthaltende Pipette bis ganz nahe zur Oberfläche der Flüssigkeit bringt und die Lösung langsam in die Flüssigkeit tropfen läßt. Verursachen die einfallenden Tropfen keine Trübung mehr, so war die Fällung eine vollkommene.

Man läßt die Flüssigkeit über die Nacht stehen und filtriert die Lösung am nächsten Tage in einen 300-ccm-Erlenmayerkolben, wobei man Kolben und Niederschlag gut auswäscht.

Nun dampft man die Flüssigkeit wieder bis auf etwa 80 ccm ein, entfernt dann die Flamme und fällt die Erdalkalien mittels kaltgesättigter Ammoniumkarbonat-Lösung. Die Flüssigkeit soll

hiebei nicht sieden, da sich das Ammoniumkarbonat in der Siedehitze sehr leicht zersetzt. Man faßt nun den Erlenmayerkolben mit einem Tuche an und wirbelt die Flüssigkeit 1—2 Minuten lang gut durch. Der Karbonatniederschlag setzt sich sofort zu Boden und die darüberstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen klar.

Man filtriert nach etwa einstündigem Stehenlassen in eine Platinschale, säuert mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene.

Nun bedeckt man die Schale mit einem Uhrglase und erwärmt auf einer Asbestplatte oder Asbest-Drahtnetz zunächst mit ganz kleiner, etwa erbsengroßer Flamme. Es schlägt sich Wasser am Uhrglase nieder und will man den Prozeß beschleunigen, so wische man die Wassertropfen von Zeit zu Zeit ab. Dann vergrößert man allmählich die Flamme und läßt das Ammoniumchlorid verflüchtigen. Das Salz setzt sich am Uhrglase fest. Tauscht man das Uhrglas von Zeit zu Zeit aus, so kann der Endpunkt der Verflüchtigung leicht erkannt werden. Zuletzt erhitzt man mit ziemlich großer Flamme, wobei aber die Platinschale nicht glühend werden darf.

Jetzt faßt man die Schale mit einer Tiegelzange an und bringt das Salz über einer kleinen, freien Flamme eben nur zum Schmelzen. Man zieht die Schale langsam über der Flamme hinweg und beobachtet den Schmelzprozeß ständig durch das Uhrglas. Sobald man sieht, daß die Salzmasse an einer Stelle zusammenschmilzt, bewegt man die Schale sofort weiter und vermeidet auf diese Weise eine Verflüchtigung der Alkalisalze.

Man läßt nun erkalten und löst die Salze in wenig Wasser auf. Es zeigt sich gewöhnlich eine, von Magnesiumsalzen herührende Trübung bzw. Niederschlag. Man filtriert durch ein kleines Filter in ein 50-ccm-Becherglas, wäscht aus einer Tropfflasche mit wenig Wasser aus, fügt 10—20 Tropfen kaltgesättigte Ammoniumkarbonatlösung hinzu, erwärmt bis zum gelinden Sieden und läßt etwa 2—3 Stunden lang stehen.

Nun filtriert man die Lösung wieder in die Platinschale zurück, säuert mit Salzsäure an, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene, bedeckt mit einem Uhrglase und verflüchtigt von neuem das Ammoniumchlorid.

Hierauf schmilzt man die Salzmasse wie oben beschrieben, löst in wenig Wasser und prüft die wässrige Alkalisalzlösung auf Reinheit. Sollte die Lösung nicht vollkommen klar und blank sein, so wiederholt man den Reinigungsprozeß ein drittes und sogar ein viertes bis fünftes Mal.

Zeigt die wässrige Lösung der Alkalisalze keine Trübung mehr, so filtriert man die Lösung in einen 25-ccm-Platintiegel, fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene, erhitzt im Trockenschrank etwa 90 Minuten lang auf 170° C und wägt.

Die Summe des aus 1000 ccm Untersuchungswasser dargestellten Chloridgemisches betrug 0.4808 g.

Der Kontrollversuch ergab 0.4802 g.

Leider reißen die beschriebenen Fällungen — hauptsächlich die Fällung der Erdalkalimetalle mit Ammoniumkarbonat — auch kleinere Lithiummengen mit sich, so daß die nachstehend mitgeteilte Schnellmethode etwas niedrige Resultate liefert. Die Abweichungen sind aber — in Anbetracht des meist sehr kleinen Lithiumgehaltes der Mineralwässer — so geringfügig, daß man von der Bestimmung des Lithiums in einer besonderen Probe stets Abstand nehmen kann.

Das Wesen der Lithiumbestimmung beruht darauf, daß einige Lösungsmittel, wie z. B. Pyridin, Amylalkohol und Butylalkohol, das wasserfreie Lithiumchlorid sehr gut lösen, die Chloride des Kaliums und Natriums aber kaum angreifen.

Da das Pyridin sehr unangenehm riecht und der Amylalkohol überhaupt keine Vorzüge gegenüber dem Butylalkohol aufweist, hat in letzterer Zeit die butylalkoholische Extraktion alle andere Verfahren verdrängt. Die Anwendung des Butylalkohols ist schon deshalb anzuraten, weil die Einzelheiten der butylalkoholischen Extraktion durch L. W. Winkler sehr gründlich ausgearbeitet wurden. So gibt z. B. Winkler sehr genau an, welche Mengen der anwesenden, übrigen Alkalien anlässlich der Lithiumextraktion mitgelöst werden und wie hohe Verbesserungswerte man bei der Berechnung der **Analysenresultate** anzuwenden hat.

Die butylalkoholische Extraktion pflege ich neuerdings nach den Angaben von Groves (*Silicate Analysis*, London, Thomas Murby, Seite 133) auszuführen.

Das Gemisch der Chloride wird in möglichst wenig Wasser gelöst und in einen 50-ccm-Erlenmayerkolben übergespült. Man gibt einen Tropfen konz. Salzsäure in den Kolben und verdampft zur Trockene. Um das Verdampfen der Flüssigkeit zu beschleunigen und die Kondensation der Dämpfe im Hals des Kolbens zu vereiteln, umgibt man den Hals des Kolbens mit einer Hülle aus Filz.

Ist das Salzgemisch vollkommen trocken, so gibt man 10 ccm

wasserfreien, über gebrannten Kalk frisch entwässerten und abdestillierten Butylalkohol in den Kolben, setzt einen Rückflußkühler auf und läßt die Flüssigkeit in der Siedehitze etwa 10 Minuten lang auf das Salzgemisch einwirken. Nun gießt man die butylalkoholische Lösung durch ein kleines Glasfilter — welches man in eine kleine Saugflasche setzt — und saugt die Lösung gut ab.

Nun gießt man die butylalkoholische Lösung in einen gewogenen Platintiegel, setzt das abgesaugte Salzgemisch in eine reine Saugflasche und löst die Salze mit wenig Wasser in die Saugflasche hinein.

Die wässrige Lösung wird in den Extraktionskolben herübergebracht und das getrocknete Salzgemisch in der bereits angegebenen Weise ein zweites Mal extrahiert. Die reine butylalkoholische Lösung wird in den Platintiegel gegossen, mit wenig Butylalkohol nachgespült, auf dem Wasserbade eingetrocknet und 90 Minuten lang im Trockenschrank bei 170° C behandelt. Groves bestimmt das Lithium in Form des Chlorids, man erreicht aber eine größere Genauigkeit, wenn man die Chloride in die Sulphate überführt.

Man löst zu diesem Zwecke das Chlorid in wenig Wasser, fügt einige Körnchen reines Ammoniumsulphat hinzu und verdampft zur Trockene. Man erhitzt hierauf den Tiegel im Luftbade allmählich auf etwa 180° C, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Der Tiegel wird jetzt auf ein Dreieck gestellt und mit ganz kleiner, nichtrussender Flamme erwärmt. Die Flamme wird langsam vergrößert, bis der Boden des Tiegels sehr schwach rotglühend wird. Nun entfernt man die Flamme und entfernt auf kurze Zeit den Tiegeldeckel, um die Schwefelsäuredämpfe entweichen zu lassen.

Jetzt wird der Tiegel wieder bedeckt und zunächst mit ganz kleiner, dann mit allmählich verstärkter Flamme bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, worauf man die Flamme entfernt, den Tiegeldeckel abhebt und die Schwefelsäuredämpfe entweichen läßt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis man beim Abheben des Tiegeldeckels keine Spur von Schwefelsäuredämpfen merkt. Nun stellt man den warmen Tiegel auf eine dickere Metallplatte — zweckmäßig Kupferplatte — und wägt nach genau 3 Minuten. Von der gefundenen Sulfatmenge wird für je 10 ccm Butylalkohol 0.13 mg als Verbesserungswert in Abzug gebracht, da ja das Lösungsmittel neben den Lithiumsalzen auch kleine Mengen der Kalium- und Natriumsalze in Lösung bringt. Nimmt man die Extraktion des Lithiumchlorids in der Wärme vor, so genügen nach

meinen Erfahrungen bereits zwei Extraktionen und der anzuwendende Verbesserungswert beträgt demnach $2 \times 0.13 = 0.26$ mg.

Die Menge des in 1000 ccm Untersuchungswasser vorhandenen Lithiumions wurde nach dem obigen Verfahren zu 0.00003 g gefunden.

Das im Glasfiltertiegel befindliche, nunmehr aus Kalium- und Natriumchlorid bestehende Salzgemisch wird mit einigen Tropfen absolutem Alkohol befeuchtet, mit wenig Wasser in eine flache, 50-ccm-Glasschale gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser befeuchtet und mit etwa 3 ccm 70 %-iger Perchlorsäure gemischt. Nun stellt man die Glasschale auf eine dicke Asbestplatte und erhitzt über einer sehr kleinen Flamme, bis eine merkliche Entwicklung von Perchlorsäuredämpfen wahrgenommen werden kann. Nun vergrößert man die Flamme und setzt das Erhitzen solange fort, bis etwa 1—2 Minuten lang dichter, weißer Nebel entweicht. Man entfernt nun die Flamme, läßt mäßig erkalten, fügt etwa 2—3 ccm Wasser hinzu und erwärmt von neuem — zunächst über ganz kleiner, dann über einer größeren Flamme — bis zum Entweichen der dichten, weißen Rauchwolken. Nun kann man vollkommen sicher sein, daß die ganze Menge der Salze in die perchlorsaure Verbindung übergeführt wurde.

Man läßt das perchlorsaure Gemisch vollkommen erkalten, fügt 20 ccm absoluten Alkohol hinzu und zerreibt den Kristallbrei sehr sorgfältig mit Hilfe eines, an einem Ende plattgedrückten Glasstabes. Man läßt kurz absetzen und gießt die nahezu klare Flüssigkeit auf einen, bei 130° C vorgetrockneten und abgewogenen Jenaer Glasfiltertiegel No. G 4. Man bringt nun 20 ccm mit Perchlorsäure gesättigten absoluten Alkohol in die Schale und zerreibt das Salzgemisch von neuem sehr sorgfältig mit dem Extraktionsmittel. Man läßt wieder absetzen und gießt dann die Flüssigkeit auf den Glasfiltertiegel. Diese Behandlung wird noch ein drittes Mal wiederholt, worauf man das Salz ebenfalls auf das Filter bringt und mit Perchlorsäure und perchlorsaurem Kalium gesättigten, absoluten Alkohol — man fügt so viel Kaliumperchlorat zum absoluten Alkohol, daß einige Kristalle am Boden der Flasche verbleiben und somit vollständige Sättigung bei allen Temperaturen sichern — gut auswäscht. Das quantitative Übertragen der Kaliumperchlorat-Kristalle ist keine leichte Aufgabe, da die Kristalle sehr hartnäckig an den Gefäßwandungen haften und zugleich durchsichtig sind, so daß sie kaum bemerkt werden können. Man muß also die Glasschale öfters sehr gut ausreiben und ausspülen. Zuletzt prüft man die Schale auf vollkommene Reinheit, indem

man 1–2 ccm Waschflüssigkeit darin spielen läßt. Wären noch Kristalle von Kaliumperchlorat in der Schale vorhanden, so würden diese sofort bemerkt werden.

Nun stellt man den ausgewaschenen Tiegel — das Ausspülen der Kristallmasse mit reinem absoluten Alkohol ist nicht nur überflüssig, sondern sogar gefährlich — auf einen kleinen Tiegelgestell aus Glasstäben und trocknet den Niederschlag eine Stunde lang im elektrischen Trockenschrank bei etwa 140° C.

Die aus 1000 ccm Untersuchungswasser gewonnene Menge des Kaliumperchlorat-Niederschlags betrug

0.0658 g.

Der Kontrollversuch ergab

0.0662 g

Kaliumperchlorat.

Rechnet man diese Werte auf Kalium-Ion um, so erhält man

0.01856 g

bzw. beim Kontrollversuch

0.01868 g.

Rechnet man den Perchlorat-Wert auf Chlorid um und subtrahiert diese Zahl vom Gesamtwert des $KaCl + NaCl$, so erhält man die Menge des Chlornatriums. Auf diese Weise wurde in 1000 ccm Untersuchungswasser

0.1751 g

Natrium-Ion gefunden.

Die beschriebene Ausführungsform des Verfahrens liefert sowohl für Kalium, wie Natrium vollkommen genaue Werte und nur die Wertzahlen für Lithium sind etwas niedriger, als tatsächlich Lithium im Untersuchungswasser vorhanden.

Hat man es mit einer ausgesprochenen *Lithiumquelle* zu tun, oder ist höchste Genauigkeit erwünscht, so muß die Lithiumbestimmung genau nach dem „Mineralwasserverfahren“ von L. W. Winkler (vgl. ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium von Prof. Dr. L. W. Winkler, zweiter Teil, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1936, Seite 134 bis 138) ausgeführt werden.

Ich pflege das Verfahren nur insofern abzuändern, indem ich die Bestimmung des Lithiums mit der genauen quantitativen Bestimmung des *Sulfats* verbinde und das, durch butylalkoholische Extraktion erhaltene, rohe Lithiumchlorid *polarometrisch* weiterverarbeite.

Ein 2000-ccm-Erlenmayerkolben wird mit dem Untersuchungswasser bis nahe zum Halse vollgefüllt und zur Entfernung des Calciums und Magnesiums 2 g allerreinstes Natriumhydroxyd und 4 g allerreinstes Natriumkarbonat hinzugefügt. Nun erwärmt man etwa eine Stunde lang auf dem Dampfbade, läßt erkalten, filtriert und wäscht den voluminösen Niederschlag mit natriumhydroxyd-

und natriumkarbonathaltigem Wasser gut aus. (Für die Sulfatbestimmung hebert man von der reinen, kristallklaren Lösung etwa 500 ccm noch *vor* dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser ab.)

Die nachfolgenden Manipulationen werden dann genau nach der, auf Seite 135 und 136 des genannten Werkes angegebenen Methode ausgeführt, weshalb sich die Wiedergebung dieser Manipulationen hier erübrigt.

Hat man die, alles Lithium enthaltende, sulfatfreie Salzmasse bereits dargestellt, so kann die butylalkoholische Extraktion sowohl auf kaltem Wege nach Winkler, wie auf warmem Wege nach Groves durchgeführt werden. Ich ziehe die Warme butylalkoholische Extraktion der kalten stets vor, da man durch die warme Extraktion das rund zehnmahlige Zerreiben des Salzgemisches mit je zwei ccm Extraktionsmittel und das ebenso ofte Aufgießen der Lösung auf das Filter erspart und nicht nur bedeutend rascher zum Ziele kommt, sondern auch etwaige Fehlerquellen vermeidet. Bei der langwierigen, kalten Arbeitsweise gelangen nämlich die Atmungsämpfe direkt in die Analyse und das Salz kann merkliche Mengen von Wasser aufnehmen, wodurch eine Gefahr der Mitlösung von Kalium und Natrium entsteht.

Die alles Lithium enthaltende butylalkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, dann mit wenig Wasser befeuchtet und nochmals abgedampft. Um auch die letzten Reste des Butylalkohols zu entfernen, erhitzt man das in einem Platintiegel bzw. Porzellantiegel befindliche Lithiumsalz kurz bis nahe zur Rotglut, löst in wenig Wasser, füllt in einen 10-ccm-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Die Lösung ist nun zur polarometrischen Bestimmung fertig.

Die Bestimmung des Lithiums kann auch in Gegenwart von Kalium und Natrium erfolgen, da die Abscheidungspotentiale um rund 0.2 Volt von einander abweichen. Es sind aber Gesichtspunkte, welche für eine vorhergehende Entfernung der Hauptmenge des Kaliums und Natriums sprechen. Die Menge des Kaliums und Natriums ist nämlich im Verhältnis zur Menge des Lithiums so groß, daß die Lithiumwelle im besten Falle bloß als eine kleine „Ersatzwelle“ oberhalb der riesengroßen K + Na-Welle erhalten werden könnte. An eine entsprechende Auswertung der Welle könnte unter obigen Verhältnissen garnicht gedacht werden. Man könnte höchstens mit einer Galvanometerempfindlichkeit von $\frac{1}{100}$ arbeiten, wobei die Welle zu klein ausfallen und nur annähernd bestimmt werden könnte.

Man extrahiert also das Gemisch der Alkalichloride mit Butylalkohol und erhält das rohe Lithiumchlorid, welches nur kleinere Mengen von Kalium und Natrium enthält.

Die polarometrische Bestimmung des butylalkoholischen Extraktes ermöglicht die Bestimmung auch der kleinsten Lithiummengen mit sehr großer Genauigkeit. Man ist weder auf Verbesserungswerte, noch auf das Abschätzen der vierten Dezimale beim Wägen der kleinen, oft bloß 1 mg oder noch weniger betragenden Niederschläge angewiesen. Man erhält die reine, sich von der Begleitwelle der übrigen Alkalien scharf und deutlich abhebende Lithiumwelle, welche auch bei den kleinsten Lithiummengen gut ausmeßbar vorliegt.

Während man bei der Wägung von sehr kleinen Niederschlägen eigentlich nie genau weiß, was man abwägt und welchen Prozentsatz die begleitenden Verunreinigungen ausmachen, *sieht* man die Lithiumwelle klar vor sich liegen und sieht zugleich, wie viel Kalium und Natrium neben dem Lithium vorhanden war. Die kleinste Lithiummenge wird durch die polarometrische Bestimmung sozusagen greifbar, was für den gewissenhaften Chemiker eine große Beruhigung bedeutet.

Die genaue polarometrische Bestimmung von kleinen Lithiummengen in gleichzeitiger Gegenwart von Kalium und Natrium ist natürlich keine leichte Aufgabe und die Analysenresultate sind immer von der Art und Weise der Einstellungsarbeiten abhängig. Da die Einstellung einer schwierigeren Methode immer sehr lehrreich ist, lasse ich die kurze Beschreibung der Vorbereitungsarbeiten nachstehend folgen:

Vom polarographischen Standpunkt ist es von größter Wichtigkeit festzustellen, zwischen welchen Werten der Potentiometerwalze die Welle des fraglichen Elementes bei genau definierter Lösungs-Zusammensetzung, Akkumulatorspannung, Galvanometerempfindlichkeit und bei den übrigen, die Lage der Welle beeinflussenden Faktoren zu suchen sei.

Schmiegt sich die gesuchte Welle an die Welle eines verwandten Elementes von sehr naheliegender Abscheidungspotential eng an, wie z. B. im vorliegenden Falle die Welle des Lithiums an jene des Kaliums und Natriums, so muß das Berührungsgebiet der beiden Wellen der sorgfältigsten Untersuchung unterworfen werden. Man wird mehrere Sätze aus den reinsten Ausgangsmaterialien und in möglichst verschiedenen Konzentrationsgraden hergestellter Meßlösungen wellenanalytisch untersuchen und die Grenzgebiete der verwandten Wellen jedesmal genau beschreiben müssen.

Zur polarographischen Bestimmung der Alkalimetalle finden wir in den Arbeiten von V. Majer (Die polarographische Bestimmung der Alkalimetalle, Zeitschrift für analytische Chemie, 92, 492, 1933) und K. Abresch (Eine neue elektroanalytische Schnellbestimmung der Alkalimetalle, Zeitschrift für angew. Chemie, 48, 683, 1935) nähere Angaben.

Beide Autoren sind darüber einig, daß die polarographische Bestimmung der Alkalimetalle nur in der Gegenwart von quaternären organischen Basen ausführbar ist und aus den obigen Mitteilungen geht so viel hervor, daß die vorteilhafteste Konzentration dieser Basen bei etwa n/l liegt.

Diese sehr bedeutende Alkalität soll in erster Linie die nachteilige Wirkung des etwa vorhandenen Magnesiums aufheben und ist besonders bei der Ausführung von Schnellbestimmungen von großem Vorteil, da man die Reinigung der Alkalisalze nicht zu weit treiben muß, besitzt aber auch gewisse Nachteile, indem die starken quaternären Basen einerseits die Glasgeräte angreifen, andererseits aus der Luft Säuren absorbieren, mit einem Worte das Auftreten der abnormalen Wellengestaltungen begünstigen.

Auf Grund obiger Erwägungen habe ich die zur Lithiumbestimmung erforderliche Grundlösung wie folgt hergestellt:

10 ccm der käuflichen, 10 %-igen Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung wurde in einen 100-ccm-Meßkolben pipettiert und aus einer Bürette so viel verdünnte Salzsäure hinzugefügt, daß die Lösung noch ausgesprochen alkalisch bleibe. Die genaue Menge der Salzsäure kann durch einen Vorversuch bestimmt werden. Nun wurde die Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt.

Bei den nachstehenden Versuchen wurden 20 ccm der obigen alkalischen „Grundlösung“ durchwegs mit 10 ccm der Alkalisalzlösung gemischt. In diesem Gemisch ist die Konzentration des Tetramethylammoniumchlorids also rund zehntelnormal.

Die ersten, orientierenden Versuche wurden mit den folgenden Lösungen ausgeführt:

Lösung No.	Zusammensetzung		
I.	20 ccm Grundlösung	+	10 ccm/0.001 g NaCl.
II.	20 „ „	+	10 ccm/0.002 g NaCl.
III.	20 „ „	+	10 ccm/0.001 g LiCl.
IV.	20 „ „	+	10 ccm/0.002 g LiCl.
V.	20 „ „	+	5 ccm/0.001 g NaCl. + 5 ccm/0.001 g LiCl.
VI.	20 „ „	+	10 ccm dest. Wasser.

Das Gesamtvolumen des Elektrolyts war also in allen Fällen 30 ccm. Diese Versuchsanordnung erleichtert die Auswertung der Wellen in hohem Maße, da sich die Konzentrationen bei gleichen Volumina direkt proportional zur Wellengröße verhalten.

Die Wellenanalyse wurde durchwegs bei den größten Spannungswerten begonnen und die jeweilige Lage des reflektierten Lichtstreifchens bei gleichmäßiger Zurückdrehung der Potentiometerwalze von 0.2 zu 0.2-Windung bestimmt. Die Ablesungswerte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Windungs- zahl	L ö s u n g N o.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
17.40	— —	11.90	— —	— —	11.20	— —
17.20	10.25	11.25	10.85	— —	10.50	9.95
17.00	9.60	10.80	10.30	11.02	10.45	9.30
16.80	9.60	10.40	9.80	10.69	10.25	8.70
16.40	8.85	10.05	9.40	10.30	10.00	7.70
16.20	8.70	10.00	9.10	10.23	10.00	7.45
16.00	8.70	10.00	8.85	10.08	10.00	7.20
15.80	8.65	9.85	8.70	10.08	9.95	7.15
15.60	8.65	9.85	8.55	10.01	9.75	7.10
15.40	8.60	9.85	8.55	9.65	9.40	7.10
15.20	8.60	9.85	8.50	8.92	9.00	7.10
15.00	8.60	9.84	7.90	8.10	8.85	7.10
14.80	8.60	9.84	7.55	7.70	8.78	7.05
14.60	8.60	9.84	7.32	7.53	8.72	7.00
14.40	8.55	9.83	7.20	7.47	8.70	7.00
14.20	8.50	9.83	7.15	7.41	8.45	6.95
14.00	8.40	9.76	7.15	7.37	8.10	6.95
13.80	8.05	9.25	7.10	7.28	7.45	6.95
13.60	7.50	8.30	7.00	7.10	7.10	6.85
13.40	7.20	7.60	6.80	6.92	6.80	6.70
13.20	7.05	7.25	6.70	6.88	6.70	6.65
13.00	7.00	7.20	6.70	— —	6.70	6.60
12.80	7.00	7.10	— —	— —	6.70	— —
12.60	7.00	7.10	— —	— —	— —	— —
12.40	7.00	7.10	— —	— —	— —	— —
12.20	7.00	7.10	— —	— —	— —	— —
12.00	7.00	7.10	— —	— —	— —	— —

Überblickt man die einzelnen vertikalen Kolonnen, so findet man überall Abschnitte, wo sich die Lage des reflektierten Lichtstreifchens durch mehrere Ablesungen hindurch praktisch nicht

ändert. Diese „Ruhepunkte“ deuten die Endpunkte der Wellen an: eine jede Welle erstreckt sich zwischen zwei solchen Ruhepunkten. Die Größe einer Welle wird berechnet, indem man den kleineren Wert aus dem größeren subtrahiert.

Noch besser werden die einzelnen Ruhepunkte durch die nachstehende Zusammenstellung hervorgehoben, in welcher die Unterschiede zwischen je zwei benachbarten Ablesungen in centimetern angegeben sind.

Windungs- zahl	L ö s u n g No.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
17.40	— —	0.65	— —	— —	0.30	— —
17.20	0.65	0.45	0.55	— —	0.05	0.65
17.00	0.00	0.40	0.50	— —	0.20	0.60
16.80	0.00	0.35	0.45	0.33	0.22	0.80
16.60	0.75	0.35	0.40	0.39	0.25	1.00
16.40	0.15	0.05	0.30	0.07	0.00	0.25
16.20	0.00	0.00	0.25	0.15	0.00	0.25
16.00	0.05	0.15	0.15	0.00	0.05	0.05
15.80	0.00	0.00	0.15	0.37	0.20	0.05
15.60	0.05	0.00	0.00	0.36	0.35	0.00
15.40	0.00	0.00	0.05	0.73	0.40	0.00
15.20	0.00	0.01	0.60	0.82	0.15	0.00
15.00	0.00	0.00	0.35	0.40	0.07	0.05
14.80	0.00	0.00	0.23	0.17	0.06	0.05
14.60	0.05	0.01	0.12	0.06	0.02	0.00
14.40	0.05	0.00	0.05	0.06	0.25	0.05
14.20	0.10	0.07	0.00	0.04	0.35	0.00
14.00	0.35	0.51	0.05	0.09	0.65	0.00
13.80	0.55	0.95	0.10	0.18	0.35	0.10
13.60	0.30	0.70	0.20	0.18	0.30	0.15
13.40	0.15	0.35	0.10	0.04	0.10	0.05
13.20	0.05	0.05	0.00	— —	0.00	— —
13.00	0.00	0.10	0.00	— —	0.00	— —
12.80	0.00	0.00	— —	— —	— —	— —
12.60	0.00	0.00	— —	— —	— —	— —
12.40	0.00	0.00	— —	— —	— —	— —
12.20	0.00	0.00	— —	— —	— —	— —
12.00	0.00	0.00	— —	— —	— —	— —

Es sprechen zwei Gründe dafür, daß man die Ablesungen immer bei den größten Spannungswerten beginne. Erstens, um

die äußeren — durch die Berührung des Elektrolyts mit der Luft hervorgerufenen — und die inneren Reaktionen (Verdampfung, Schichtenbildung, Niederschlagsbildung, Amalgamierung, etc., etc.) nach Möglichkeit auszuschalten, zweitens, weil sich die Kohlenrausch-Walze viel leichter nach rückwärts drehen läßt.

Sämtliche Ablesungen wurden bei $\frac{1}{50}$ Galvanometer-Empfindlichkeit und 3 Volt Akkumulatorspannung vorgenommen. Um etwaige Sprünge bzw. Verschiebungen in der Akkumulator-Spannung sofort zu bemerken, muß der Voltmeter ständig eingeschaltet bleiben und vor jeder Ablesung mit einem Vergrößerungsglas kontrolliert werden.

Die Windungszahl 17.40 der Potentiometerwalze (Die Walze besitzt bekanntlich 20 Windungen) war die höchste, bei welcher man — im Falle der Elektrolyte No. II. und V. — die Lage des reflektierten Lichtstreifchens noch mit annähernder Genauigkeit feststellen konnte. Bei der Windungszahl 17.60 war der Wellenanstieg bereits so steil, daß man von einer Ablesung absehen mußte. Die Ablesungen bei diesen höchsten Potentialen müssen so rasch als möglich ausgeführt werden, da die Kapillare leicht zu Grunde gehen kann. Bei großen Potentialen tritt nämlich sehr leicht Amalgambildung ein, wodurch die Kapillare verstopft wird. Auch kann die Kapillare leicht zu „rinnen“ anfangen. Dem letzteren Unglück kann man dadurch Abhilfe tun, daß man die Ausflußöffnung der Kapillare einige Male mit dem Finger abwischt, eine Verstopfung der Kapillare bedeutet aber die einstweilige Einstellung der Arbeit!

Die letzte Zusammenstellung — die Tabelle der Ablesungsunterschiede — versinnlicht sehr deutlich die Lage der „Ruhepunkte“ und in Verbindung hiemit die genaue Lage der Wellen.

Die Welle der Lösung No. I. — 0.001 g NaCl — nimmt von Windung 17.40 bis zur Windung 16.20 plötzlich-, von Windung 16.20 bis 15.40 aber langsam ab. Von der Zahl 15.40 bis zu 14.60 hat sich die Lage des reflektierten Lichtstreifchens praktisch nicht verändert. In diesem Wellenabschnitt hört die Wanderung des Lichtstreifchens auf und der Wellenverlauf zeigt einen gut erkennbaren Ruhepunkt.

Der Lichtstrahl setzt hierauf seine Wanderung fort und bleibt nur bei Windung 13.00 stehen. Da dem oberen Ruhepunkt die Zahl 8.60 der Millimeterleiste, dem unteren aber die Zahl 7.00 entspricht, beträgt die Wellengröße für 0.001 g NaCl $1.6 \text{ cm} = 16 \text{ mm}$. (Ich will hiezu bemerken, daß unser Laboratorium zur Zeit dieser Versuche noch nicht mit der modernen Ablesungsvorrichtung —

Glasmessstab mit Zehntelmillimeter-Einteilung nebst Ablesungsfernrohr — versehen war und deshalb nur die ganzen Millimeterzahlen angegeben wurden.)

Die Ruhepunkte des Elektrolyts No. II. — 0.002 mg NaCl — liegen zwischen den Wellenabschnitten 16.20—16.00 und 12.80—12.00. Die Größe dieser Welle beträgt demnach $10.00 - 7.10 \text{ cm} = 2.9 \text{ cm} = 29 \text{ mm}$.

Die Wellen der Lösungen No. III. und No. IV. zeigen nichts Besonderes, desto interessanter erscheint aber die Doppelwelle der Lösung No. V. — Diese Lösung enthielt 0.001 g NaCl und 0.001 g LiCl und dementsprechend zeigte die Wellenanalyse drei Ruhepunkte. Der oberste liegt zwischen den Windungszahlen 16.40 und 16.00, die mittlere zwischen den Werten 14.80 und 14.40, während die untere zwischen den Windungswerten 13.20 und 12.80 erscheint. Die Welle des Natriums liegt zwischen dem unteren und mittleren, die Welle des Lithiums aber zwischen dem mittleren und dem oberen Ruhepunkte.

Wenn wir uns rechnerisch überzeugen wollen, daß die untere Welle das Natrium, die obere aber das Lithium darstellt, so müssen wir die, der Wellenmitte entsprechende Zahl der Windung — die Wertzahl des Inflexionspunktes — mit dem Potentialgefälle pro Windung multiplizieren. Da die Versuche bei genau 3 Volt Akkumulatorspannung ausgeführt wurden und die Potentiometerwalze 20 Windungen besitzt, beträgt das Potentialgefälle pro Windung $3 : 20 = 0.15 \text{ Volt}$.

Da die Natriumwelle zwischen den Windungszahlen 14.80 und 13.20 liegt, fällt der Inflexionspunkt auf den Wert 14.00. Multipliziert man diesen Wert mit der Zahl 0.15, so erhalten wir den Spannungswert 2.1 Volt. Dieser Spannungswert steht sehr nahe zu jenem Wert, welcher in der Literatur als der Inflexionspunkt des Natriums bezeichnet wird, d. h. zum Wert — 2.15 Volt. (Vgl. W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, zweiter Teil, Seite 294.)

Mit Hilfe einer ähnlichen Berechnung können wir auch die Voltzahl des Inflexionspunktes der Lithiumwelle erhalten. Der untere Ruhepunkt der Lithiumwelle fällt mit dem oberen Ruhepunkt der Natriumwelle zusammen: Windung 14.80. Sein oberer Ruhepunkt aber ist in der Nähe der Zahl 16.20 zu suchen. Halbieren wir diese Strecke, so ergibt sich die Zahl 15.50 als Inflexionspunkt der Lithiumwelle. Das Abscheidungspotential des Lithiums beträgt also $0.15 \times 15.5 = -2.31$. (In der Literatur finden wir den Wert -2.31 .)

hielt 20 ccm „Grundlösung“ (n/10 Tetramethylammoniumchlorid) nebst 10 ccm des betreffenden Alkalichlorids. Alle Messungen wurden bei 3 Volt Akkumulatorspannung und $\frac{1}{50}$ Galvanometerempfindlichkeit durchgeführt.

Wie aus der Abbildung 9. ersichtlich, bietet die Welle des Natriums (und selbstverständlich auch diejenige des Kaliums) breite, leicht wahrnehmbare und vorzüglich ausmeßbare Stufe. Demgegenüber sind die Ruhepunkte der Lithiumwelle bedeutend enger und deshalb auch die Stufe schwieriger auswertbar.

Man sieht, daß die oberen Ruhepunkte der Wellen No. II., IV. und V. auch in quantitativer Hinsicht vorzüglich übereinstimmen. Die mittleren Ruhepunkte, bzw. diejenigen, welche zwischen die Ordinatenwerte 8.55 cm und 8.70 cm fallen, zeigen bereits merkliche Abweichungen und noch mehr zerstreut liegen die untersten Ruhepunkte der einzelnen Wellen. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung teilweise darin, daß die Ablesungen immer bei den größten Potentialwerten begonnen und nach den kleineren zu fortgesetzt wurden und die Lösungen bei der Bestimmung der oberen Stützpunkte noch praktisch unverändert waren und auch die rein äußeren, physikalischen bzw. mechanischen Einflüsse noch nicht zur Geltung kommen konnten.

Je länger aber die Messungen bzw. Ablesungen dauerten — die Durchführung einer längeren Wellenanalyse nimmt jedenfalls ziemlich geraume Zeit in Anspruch — desto mehr kamen die Wirkungen der inneren und äußeren Veränderungen zum Vorschein. Es folgt hieraus, daß man bei quantitativen Messungen die Lagen der als Auswertungsbasis dienenden Ruhepunkte möglichst rasch ablesen soll, damit die zeitlichen Verschiebungen nicht zu Bestimmungsfehlern führen sollen.

Aus den Orientierungsversuchen geht auch hervor, daß man zur genaueren Bestimmung der Ruhepunkte die Größe der Wellen steigern sollte.

Endlich sieht man auch, daß die Ablesungsvorrichtung — Metalleiste mit Millimeter-Einteilung und seitlich verschiebbaren Metallzeigern, jedoch ohne Vergrößerungseinrichtung — keine genügende Genauigkeit bietet.

Die Versuche wurden in diesem Stadium unterbrochen und erst nach Anschaffung der Zeiss'schen Präzisions-Ablesevorrichtung fortgesetzt.

Bei diesen neueren Versuchen kam bereits eine bedeutend konzentriertere Grundlösung zur Verwendung. Statt der zehntel-

normalen Tetramethylammoniumchloridlösung wurde eine zehnpromzentige *Tetramethylammoniumhydroxydlösung* verwendet.

Die Akkumulatorspannung blieb nach wie vor 3 Volt, doch wurde die Galvanometer-Empfindlichkeit von $\frac{1}{50}$ auf $\frac{1}{30}$ gehoben.

Auch die Konzentration der Versuchslösung wurde auf das doppelte Maß gesteigert, indem der Gesamtalkaligehalt von 1 Liter Wasser zu 10 ccm gelöst wurde. Diese 10 ccm-Alkalilösung — durch butylalkoholische Extraktion gewonnen — wurde mit 2 ccm der 10 %-igen Tetramethylammoniumhydroxydlösung gemischt und zwischen den Windungszahlen 13.00 und 17.40 aufgenommen.

Die Ablesungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Windungszahlen	Ablesungen an der mm-Leiste	Windungszahlen	Ablesungen an der mm-Leiste
13.00	9.43	15.40	13.08
13.20	9.43	15.60	13.40
13.40	9.44	15.80	13.53
13.60	9.70	16.00	13.56
13.80	10.32	16.20	13.56
14.00	11.20	16.40	13.57
14.20	12.10	16.60	13.67
14.40	12.70	16.80	13.90
14.60	12.85	17.00	14.30
14.80	12.87	17.20	15.30
15.00	12.87	17.40	17.30
15.20	12.90		

In Abbildung 10. sehen wir die Wellen graphisch dargestellt. Die Wellenlinie bietet bei dieser neuen Versuchsanordnung überall gut ausmeßbare Stufen. Die Kalium + Natriumwelle wurde zu 34.4 mm-, die Lithiumwelle aber zu 6.9 mm gefunden. *Das Lithium konnte also auch in Gegenwart von rund fünfmal so großen Alkalimengen glatt und sicher bestimmt werden.*

Um die Lithiumwelle auswerten zu können, wurde ein Gemisch von 5 ccm, 0.001 g NaCl + 5 ccm/0.001 g LiCl + 2 ccm 10 %-ige Tetramethylammoniumhydroxyd bei $\frac{1}{30}$ Galvanometer-Empfindlichkeit und 3 Volt Akkumulatorspannung aufgenommen. Die Ablesungswerte sind in nachstehender Zusammenstellung enthalten:

In Abbildung 11. sind die Wellen auch graphisch dargestellt. Die Größe der Natriumwelle beträgt 47.8 mm, diejenige aber der Lithiumwelle 31.5 mm. Im Besitz dieser Zahlenwerte gestaltet sich nun die Auswertung der oben gefundenen Lithiumwelle sehr einfach:

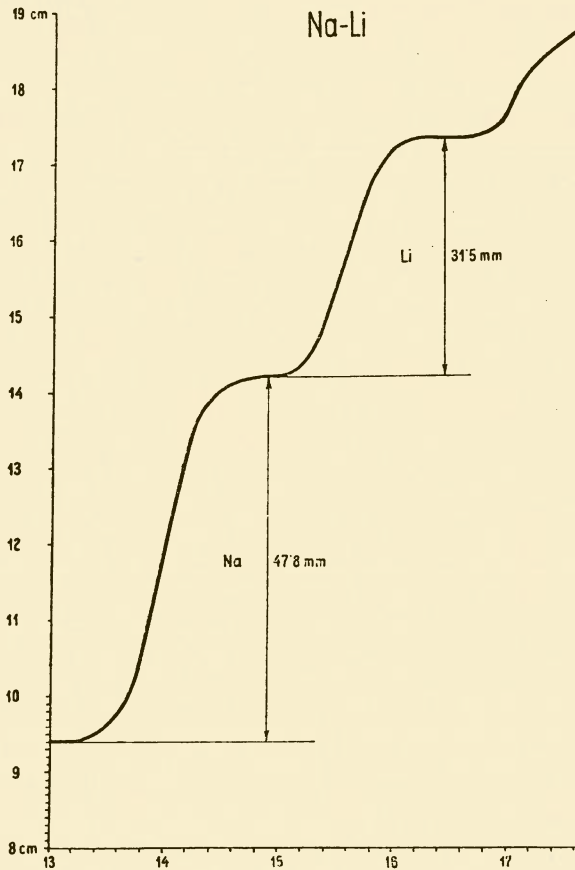


Abb. 11.

Wenn eine Welle von 3.15 cm einem Lithiumgehalt von 0.001 g entspricht, so entspricht eine Welle von 0.69 cm einem Lithiumgehalt von 0.00022 g. Dieser Lithiumgehalt ist natürlich in Chloriden ausgedrückt, da ja die Meßwelle auch eine Lithiumchloridwelle war. Rechnet man das Lithiumchlorid in Lithiumion über, so erhält man für 1000 ccm Untersuchungswasser einen Lithiumlongehalt von 0.000036 g.

Wenn man die große, regelmäßig gestaltete, gut ausmeßbare Lithiumwelle in Abb. 10. mit den fast mikroskopischen Zahlen des

Lithiumgehaltes pro Liter Untersuchungswasser vergleicht, so fällt die große Empfindlichkeit und Genauigkeit der polarometrischen Methode sofort auf. Man sieht aber auch, daß *so geringe Lithiumgehalte gravimetrisch nicht mehr bestimmt werden können*. Der Verbesserungswert für mitgelöstes Kalium und Natrium würde ja den Gesamtlithiumgehalt mehrfach übertreffen!

Leider bietet die polarometrische Lithiumbestimmung ein-
weilen nur eine erhöhte Genauigkeit nebst erhöhter Sicherheit,
ohne die langwierige chemische Reinigung der Alkalisalze und die
butylalkoholische Extraktion des Lithiums umgehen zu können.

Die einzige Methode, welche zur Zeit die unmittelbare Bestim-
mung des Lithiumgehaltes der Wässer — ohne jede besondere
Vorbereitungsarbeit — ermöglicht, ist zweifellos die spektro-
graphische Methode. Herr Oberchemiker Dr. Jaschik hat das vor-
liegende Wasser spektrographisch untersucht und den Lithium-
Ion-Gehalt zu 0.00004 g
gefunden. *Die Resultate der polarometrischen und spektrographi-
schen Untersuchung stimmen also sehr gut überein*. Der etwas
höhere Wert der spektrographischen Untersuchung dürfte auf jenen
Umstand zurückzuführen sein, daß die Reinigung der Alkalien
nicht nach der klassischen Winkler'schen Methode, sondern nach
der zuerst beschriebenen „Schnellmethode“ ausgeführt wurde,
wobei der voluminöse CaCO_3 -Niederschlag einen Teil des Lithium-
karbonats zurückhielt.

Nimmt man aber die Reinigung der Alkalien nach Prof. Wink-
ler vor und bestimmt den Lithiumgehalt der butylalkoholischen
Extraktion polarometrisch, so kann man auch die kleinsten
Lithiumgehalte mit großer Genauigkeit erfassen.

10. Die Bestimmung des Mangans.

Das Mangan ist in den Mineralwässern meistens in sehr klei-
nen Mengen vorhanden und wird zweckmäßig kolorimetrisch be-
stimmt.

Ich habe die von A. W. Groves für die Bestimmung des Man-
gans in Gesteinen angegebene Methode (Vgl. A. W. Groves, *Silicate
Analysis*, London, Thomas Murby, 1937, Seite 94 und 95) auch auf
Mineralwässer angewendet und hiebei wie folgt verfahren:

1000 ccm Untersuchungswasser wurde in einen 1500-ccm-
Erlenmayerkolben gegossen, mit 10 ccm konz. Schefelsäure an-
gesäuert und bis auf etwa 100 ccm eingeengt.

Nun filtriert man die ausgeschiedenen Sulfate ab, fügt einige Tropfen Phosphorsäure hinzu und oxidiert mit 0.1—0.3 g Kalium- bzw. Natriumperjodat. Hierauf erhitzt man die Lösung zum Sieden, wobei die Farbe des Permanganats früher oder später, jedoch auf jeden Fall erscheint.

Sollte die Färbung nicht auftreten, so läßt man mäßig erkalten und fügt verdünntes Ammoniak zur Lösung, ohne aber die Azidität der Lösung zu stark abzustumpfen. Man erhitzt nun von neuem und erhält die Flüssigkeit durch zehn Minuten in mäßigem Sieden. Die Flüssigkeit wird nun bedeckt und mindestens für drei Stunden beiseite gestellt. Dann gießt man die Lösung in einen 1000-ccm-Meßkolben und entnimmt 100 ccm für den Farbenvergleich. Die kolorimetrische Bestimmung wird genau so ausgeführt, wie sie bereits bei der Besprechung des Titans angegeben wurde.

Die Meßlösung bereitet man zweckmäßig aus einer Manganlösung, welche 1 mg Manganion pro ccm enthält. Man pipettiert 1 ccm der Lösung in ein 300-ccm-Becherglas, verdünnt mit Wasser zu etwa 100 ccm, gibt 10 ccm konz. Schwefelsäure, dann 0.1—0.3 g Kaliumperjodat hinzu, erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden und stellt ebenfalls drei Stunden lang beiseite. Man befolgt also hier das Prinzip, daß die Meßflüssigkeit genau so dargestellt werde, wie die Untersuchungslösung.

Vergleichende Versuche, wobei als Meßflüssigkeit entsprechend verdünnte $n/10$ Kaliumpermanganatlösung verwendet wurde, lieferten stets abweichende Werte, obwohl das zur Verdünnung verwendete destillierte Wasser vorhergehend genau oxidiert wurde. Es scheint, daß stark verdünnte Kaliumpermanganatlösungen ein längeres Stehen nicht ohne merkliche Farbenänderung vertragen.

Die in 1000 ccm vorhandene Menge des Mangan-Ions wurde nach obigem Verfahren zu 0.00004 g gefunden.

Es soll jedoch bemerkt werden, daß das obige Verfahren sich nur für kleinere Manganmengen eignet. Ist die Menge des Mangans bedeutender, so erhält man unter Umständen einen, aus Manganoxydhydrat bestehenden, braunen Niederschlag, welcher auch bei fortgesetztem Erhitzen, bzw. bei Zugabe von noch mehr Schwefelsäure oder Kaliumperjodat nicht verschwindet.

Man leitet in solchen Fällen vorsichtig Schwefeldioxyd durch die Lösung, bis der Niederschlag sich auflöst und die Flüssigkeit eine braune Farbe abgenommen hat. Nun erhitzt man so lange, bis die braune Farbe vollkommen verschwindet und die entweichenden Dämpfe einen, mit Kaliumpermanganatlösung gefärbten

Fließpapierstreifen nicht mehr entfärben. Man setzt das Sieden noch etwa zehn Minuten lang fort, bis sich auch die letzten Reste des Schwefeldioxyds verflüchtigt haben und kühlt dann ab.

Nun verdünnt man die Lösung auf das Zwei- bis Dreifache, fügt von neuem Kaliumperjodat hinzu und erhitzt zum Sieden, worauf die Kaliumpermanganatfarbe anstandslos erscheinen wird.

Um gute Resultate zu erhalten, sollte die Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung rund 10% betragen. Einzelne Forscher behaupten, daß man statt der Schwefelsäure mit Vorteil Salpetersäure verwenden kann, doch Groves bemerkt (1. c. Seite 95), daß die Schärfe der Bestimmung in schwefelsaurer Lösung noch nie versagte, während dem sich die Resultate in Gegenwart von Salpetersäure nicht immer zufriedenstellend gestalteten.

1. Bestimmung des Eisens durch Farbenvergleich.

Die titrimetrische Bestimmung des Eisens ist infolge der kleinen Eisengehalte niemals ganz verläßlich. Man muß stets größere Wassermengen eindampfen, wobei leicht eisenhaltiger Staub in das Wasser gelangen kann.

Ich habe für die Bestimmung des Eisens nachstehende Versuchsanordnung getroffen:

Man stellt zwei Nessler-Zylinder neben einander auf weißes Papier und gießt in den ersten 100 ccm Untersuchungswasser, in den zweiten aber 100 ccm dest. Wasser. Nun gibt man in beide Zylinder 20 Tropfen konz. eisenfreie Salzsäure und 10 ccm Rhodanlösung. Dann läßt man aus einer Bürette so lange 0.01 mg Fe/1 ccm-Eisenlösung zum destillierten Wasser tropfen, bis sich Farbgleichheit einstellt und liest ab. Während des Farbenvergleichs mischt man die Flüssigkeiten mit langen, am einen Ende stark plattgedrückten Glasstäben.

Nach obigem Verfahren wurden in 1000 ccm Untersuchungswasser 0.00005 g Eisenion gefunden.

12. Bestimmung von Kupfer.

Die Bestimmung von Kupfer kann entweder im schwach ammoniakalischen Filtrat der Metalle der Eisengruppe oder — noch zweckmäßiger — im schwefelsauren Rückstand (vgl. Punkt 3.) erfolgen.

Mit Rücksicht auf die sehr kleinen Kupfermengen kann nur ein kolorimetrisches Verfahren in Frage kommen. Man verwendet zweckmäßig den organischen Reagens Natriumdithiokarbamat, wobei sich noch ein Kupfergehalt von etwa 0.00001 g pro Liter Untersuchungswasser sicher nachweisen läßt.

Die Bestimmung wird in schwach ammoniakalischer Lösung ausgeführt. Glücklicherweise kommen diejenigen Metalle, welche die Bestimmung stören könnten, nicht im Wasser vor und nur das Eisen muß sorgfältig entfernt werden, da der Reagens mit Eisen eine stark braun gefärbte Verbindung bildet, welche die gelbe Farbe der Kupferverbindung erdrücken könnte.

Da man nach der Abscheidung der Eisengruppe ohnehin eine Stammlösung herstellt, wovon zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums bereits etwa die Hälfte genügt, so daß noch genug Material zur Bestimmung des Kupfers überbleibt. Sollte man keine genügend starke Färbung erhalten, so bestimmt man das Kupfer im schwefelsauren Rückstand oder vereint nötigenfalls den Auszug des schwefelsauren Rückstandes mit dem restlichen Filtrat der Eisengruppe. Man verfügt auf diese Weise über eine Menge von 500 bis zu etwa 1500 ccm Untersuchungswasser.

Am einfachsten geht die Bestimmung im schwach ammoniakalischem Filtrat der Eisengruppe vor sich. Man dampft das Filtrat auf etwa 100 ccm ein, gibt es in ein Nessler-Zylinder und füllt bis zur 100-ccm-Marke auf. Dann gibt man in einen zweiten Zylinder 100 ccm dest. Wasser und stellt beide Zylinder neben einander auf ein weißes Papier. Man gibt nun in beide Lösungen 10 Tropfen konz. Ammoniak und läßt aus einer Bürette oder Pipette 10 ccm einer 0.1-prozentigen Natrium-diaethyl-dithiokarbamatlösung in die Flüssigkeiten fließen. Zuletzt gibt man aus einer Bürette so lange eine schwache Kupferlösung in den, mit dest. Wasser beschickten Zylinder, bis sich Farbgleichheit einstellt.

Nach obigem Verfahren wurden in 1000 ccm Untersuchungswasser 0.000007 g Kupferion gefunden.

Sollte man keine Färbung erhalten, so benutzt man den in Punkt 3. erhaltenen, schwefelsauren Rückstand mit konz. Salzsäure, löst in kaltem Wasser, filtriert, fällt mit Ammoniak in kleinem Überschuß, filtriert von neuem und verwendet das Filtrat wie oben angegeben.

13. Bestimmung des Ammoniaks.

Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgt nach den bekannten kolorimetrischen Verfahren.

14. Bestimmung der Anionen.

Die Bestimmung der Anionen (Cl, J, Br, HCO₃, SO₄, BO₂, PO₄) wird zweckmäßig nach den klassischen Verfahren von Prof. L. W. Winkler und seinen Schülern ausgeführt. Es hätte keinen

Zweck, hier näher auf die Einzelheiten dieser Bestimmungen einzugehen und ich will an dieser Stelle nur so viel bemerken, daß man bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes zweckmäßig aus einer alkalisch enthärteten Wasserprobe ausgeht und die Bestimmung mit derjenigen des Lithiums verbindet.

Ich fand in 1000 ccm Untersuchungswasser:

Cl'	0.1985	g,
J'	0.000044	g,
Br'	Spuren,	
HCO ₃ '	0.5388	g,
SO ₄ ''	0.1977	g,
BO ₂	0.015	g,
PO ₄ '''	Spuren,	
Die Menge der freien Kohlensäure war		0.4224	g,
H ₂ S	0.0012	g.

15. Zusammenstellung der Analysendaten.

Um die vorzügliche Übereinstimmung der Resultate der modernen, chemisch-physikalischen Untersuchungsmethoden entsprechend hervorzuheben, habe ich in der nachstehenden Zusammenstellung meine Analysenergebnisse denjenigen des Budapester Chemischen Instituts gegenübergestellt. (Die Zahlenwerte sind mit der Genehmigung des Herrn Direktors Dr. Béla Hunkár mitgeteilt.) Bei der Berechnung der Analysen sind prinzipiell Mittelwerte der verschiedenen Bestimmungen genommen worden, wobei die modernen physikalischen Methoden in erster Linie Berücksichtigung fanden.

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen sind in Kolonne I-, diejenigen des Budapest-Hauptstädtischen Chemischen Instituts aber in Kolonne II. mitgeteilt.

In 1000 ccm Untersuchungswasser sind enthalten:

Kationen: (g/Liter)	I.	II.
Kaliumion (K')	0.0186	0.0168
Natriumion (Na')	0.1751	0.1767
Lithiumion (Li')	0.00004	0.00004
Calciumion (Ca'')	0.1564	0.1567
Strontiumion (Sr'')	0.0028	0.0032
Bariumion (Ba'')	0.00004	0.00003
Eisenion (Fe'')	0.00005	0.00005
Manganion (Mn'')	0.00004	0.00004
Kupferion (Cu'')	0.000007	0.000007
Magnesiumion (Mg'')	0.0352	0.0332
Ammoniumion (NH ₄ '')	0.00061	0.00064

TARTALOMJEGYZÉK.

INHALTSVERZEICHNIS

	Oldal Seite
Adatok a nyersolajok és nyersolajszármazékok alkoholos szétbontásához	3
Új eljárás polarometriás mérések gyors végrehajtására	9
Gyors eljárás vizek szulfát-tartalmának meghatározására	17
Oldási folyamatok vizsgálata polarometriás úton	21
Ércek és kőzetek réztartalmának gyors elektroanalitikai meghatározása	24
Kis kobaltmennyiségek gyors, polarometriás meghatározása ércekben és kő- zetekben	26
A budapesti Szent István-forrás vizének vizsgálata	28
Beiträge zur alkoholischen Zerlegung von Erdölen und Erdölderivaten	36
Neues Verfahren zur raschen Durchführung polarometrischer Bestimmungen	59
Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfatgehaltes der Wässer	105
Die Untersuchung von Lösungsvorgängen mit Hilfe der Polarometrie	135
Elektroanalitische Schnellbestimmung von Kupfer in Erzen und Gesteinen	140
Polarimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von kleinen Kobaltmengen in Erzen und Gesteinen	160
Untersuchung des Wassers der Budapester Szent István-Quelle	170

Felelős kiadó: Ióczy Lóczy Lajos dr.

DUNÁNTÚL PÉCSI EGYETEMI KÖNYVKIADÓ ÉS NYOMDA R. T. PÉCSETI.

A nyomdáért felelős: Mészáros József.