

Tab. 3 zeigt das Ergebnis der biologischen Kontrollbestimmungen.

Tabelle 3.

Biologische und chemische Bestimmungen von Vitamin B<sub>1</sub> in rohen und konservierten Gemüsen.

	Vitamin B <sub>1</sub> in I.E. je 100 g	
	Chemisch	Biologisch
	Thiocrom-methode	Bradykarde-methode
Zuckererbsen, frische	0,38	0,46
Zuckererbsen, konserviert (ohne Brühe)	0,25	0,30
Blumenkohl, konserviert (ohne Brühe)	0,16	0,25
Grüne Erbsen, frische	0,73	0,83
Grüne Erbsen, blanchiert, konserviert (ohne Brühe)	0,33	0,37
Grüne Erbsen, nicht blanchiert, konserviert (ohne Brühe)	0,40	0,47

Die biologischen Bestimmungen liefern überall etwas höhere Werte als die chemischen Bestimmungen. Die Unterschiede sind aber sowohl bei den rohen als auch bei den konservierten Produkten etwa gleich groß.

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, daß die Verluste bei vorsichtiger Konservierung von Gemüsen gering sind. Nur bei der Blanchierung sind Verluste zu befürchten. Wenn die Blanchierung von kurzer Dauer ist, sind auch hier die Verluste verhältnismäßig gering. Wie die Kochversuche gezeigt haben, ist das Ausziehen des Vitamins B<sub>1</sub> beim Kochen weitaus gefährlicher für den Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> als die Erhitzung.

Eingeg. 28. Dezember 1939. [A. 7.]

## Anwendung elektrometrischer Methoden in der Mikrochemie\*

Von Dr. U. EHRHARDT

I. G. Farbenindustrie A.-G., Bitterfeld

Die Anwendung elektrometrischer Bestimmungsmethoden hat sich im Laufe der letzten Jahre in den analytischen Laboratorien in ständig wachsendem Maße eingebürgert.

Die apparativen Schwierigkeiten, die anfänglich der allgemeinen Anwendung hindernd im Wege standen, wurden durch den Ausbau der erforderlichen Meßgeräte beseitigt, so daß heute auch der auf diesem Gebiete weniger bewanderte Analytiker sie bedienen und für die verschiedenartigsten Meßzwecke anwenden kann.

Dies gilt insbes. für das Gebiet der Potentiometrie, Leitfähigkeits- und DK-Analyse; in neuester Zeit reihen sich die polarographischen und polarimetrischen Methoden ebenbürtig an. Auf diesem Gebiet ist jedoch die Entwicklung noch nicht so weit fortgeschritten, daß man ein abschließendes Urteil darüber fällen kann. Sie sollen deshalb heute aus dem Kreise der Betrachtungen zunächst noch ausgeschlossen werden, wenn auch nicht zu bezweifeln ist, daß sie in Zukunft dem Analytiker ein neues sehr wertvolles Hilfsmittel sein werden.

## I. Potentiometrie.

Die üblichen Apparaturen benötigen, soweit sie nach Kompensationsmethoden unter Anwendung eines Galvanometers oder Capillarelektrometers als Nullinstrument arbeiten, verhältnismäßig große Indicator- und Bezugselektroden, weil zur Betätigung der Nullinstrumente, solange noch keine vollständige Kompensation erreicht ist, eine immerhin nicht unerhebliche Strommenge benötigt wird. Je kleiner die Elektroden und je geringer die Konzentrationen der elektrometrisch wirksamen Ionen sind, um so leichter wird dasstromliefernde Element erschöpft. Die hieraus sich ergebende Forderung, daß nur Geräte verwendet werden dürfen, die äußerst geringfügige Mengen elektrischer Energie verbrauchen, wurde scheinbar erfüllt, als Apparate nach dem Prinzip des Röhrenvoltmeters in die analytische Praxis Eingang fanden; jedoch führte auch dieser Weg nicht ohne weiteres zum Ziele. Bekanntlich fließt in dem Gitterkreis der Elektronenröhren ein Strom, dessen Größe und Richtung von der Vorspannung des Gitters abhängt. Das Meßergebnis kann hierdurch bis zur Unbrauchbarkeit verfälscht werden. Für mikroanalytische Meßzwecke ist es erforderlich, diesen möglichst zu verkleinern. Bei einer bestimmten Vorspannung, dem sog. „freien Gitterpotential“, zeigt die Charakteristik des Gitterstroms ein ausgeprägtes Minimum, in dem sich die Richtung ändert. Um eine stromlose Potentialmessung durchzuführen, muß die am Gitter liegende Gesamtspannung diesem Optimum entsprechen.

Dies wird erreicht, indem man die Vorspannung der Meßstelle auf diesen Arbeitspunkt einstellt und unter Anwendung von Kompensationsmethoden das Gerät als Nullinstrument benutzt. Die Einstellung der Vorspannung erfolgt, indem man die Meßstelle abwechselnd direkt bzw. über einen hohen Widerstand von etwa  $2 \text{ M}\Omega$  kurzschließt und hierbei die Vorspannung solange verändert, bis sich die Anodenstromstärke beim Umschalten nicht mehr ändert.

Das Problem der stromlosen Messung von Potentialen mit Röhrenvoltmetern wäre hiermit in einer auch für die Praxis befriedigenden Weise gelöst, wenn nicht der technische

Aufbau und die Bedienung derartiger Geräte an die Sorgfalt des Analytikers recht hohe Anforderungen stellen würden. Für die allgemeine Einbürgerung solcher Apparate ist aber Vorbedingung, daß sie an das Lichtnetz als einzige Stromquelle angeschlossen werden können. 1936 wurde zu diesem Zweck das „Triodometer“<sup>1)</sup> entwickelt. Inzwischen sind die Anforderungen an die Meßgenauigkeit und damit an die Unabhängigkeit der Zeigereinstellung von den unvermeidlichen Spannungsschwankungen im Lichtnetz wesentlich gewachsen. Es wurde zunächst versucht, die Apparatur durch Einbau einer Stabilovoltröhre zu verbessern.

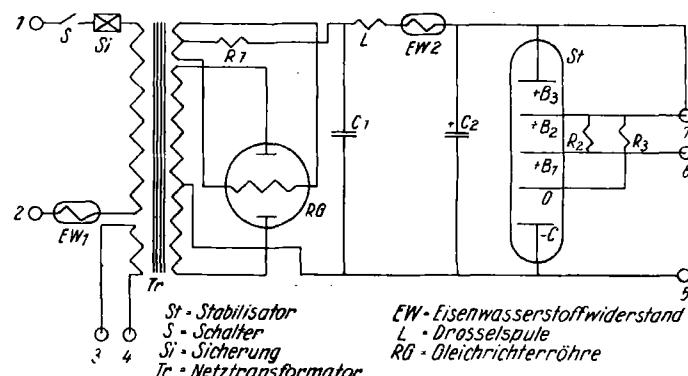


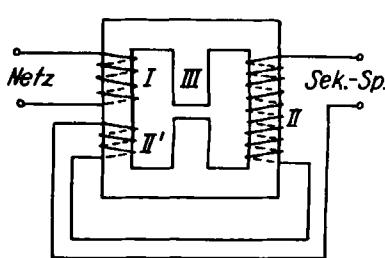
Abb. 1. Netzanschlusgerät mit Stabilovoltröhre.

Das Schaltschema ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Primärspule des Transformators Tr wird bei 1 und 2 an das Lichtnetz angeschlossen. Die Heizspannung wird bei 3 und 4, die Kompensationsspannung bei 6 und 7, die Anodenspannung bei 5 und 6 abgegriffen. Die Gittervorspannung wird durch Spannungsabfall des Anodenstroms an einem Widerstand, der zusätzlich belastet wird, erzeugt.

Es gelingt nach diesem Prinzip, den Anoden- und Kompensationstromkreis sowie die Gittervorspannung recht befriedigend zu stabilisieren. Leider gilt dies nicht für den Heizstromkreis, da hierfür bei Verwendung indirekt geheizter Röhren eine für derartige Vorrichtungen zu groÙe Energie menge erforderlich ist. Die Verwendung anderer Röhren oder Stabilisierungsmittel kam aus mannigfachen, hier nicht näher zu erläuternden Gründen nicht in Frage. Ein wesentlicher und für die Praxis hinreichender Fortschritt konnte indessen erzielt werden, indem ein magnetischer Spannungsregler als Vorsatzgerät eingeführt wurde, der nach folgendem Prinzip arbeitet:

Auf dem schwach gesättigten Hauptkern des Transformators liegt die vom Netz gespeiste Primärwicklung I. (Abb. 2).

Die Sekundärwicklung liegt auf dem hochgesättigten Kern II. Die auf dem

Abb. 2.  
Magnetischer Spannungsregler.

\* Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

<sup>1)</sup> Ehrhardt, Chem. Fabrik 9, 509 [1936].

Hauptkern liegende Hilfswicklung II' wirkt der Wicklung auf II entgegen.

Wächst aus irgendeinem Grunde die Netzzspannung  $E_1$ , so wächst der magnetische Streufluß, der den im Nebenschluß liegenden Kern III durchflutet. Die Folge ist, daß der Spannungsanstieg in der Wicklung II nicht proportional mit  $E_1$  erfolgt. Andererseits wächst aber die Spannung in II' proportional mit  $E_1$ . Läßt man nun die in II und II' induzierten Spannungen einander entgegenwirken, so kann man durch passende Wahl der Kernsättigungen und der Wicklungsdaten erreichen, daß die resultierende Sekundärspannung über einen gewissen Regelbereich konstant ist.

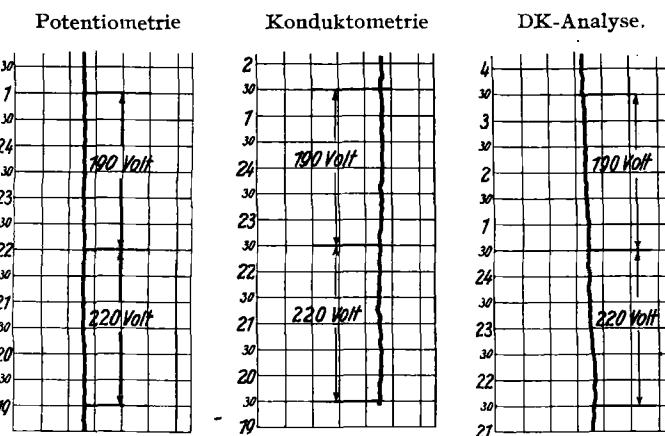


Abb. 3. Registrierkurven für Triodometer mit magnetischer Spannungsregelung.

Wenn man unter Anwendung eines derartigen Reglers die Zeigereinstellung des Triodometers registriert, so erhält man das in Abb. 3 wiedergegebene Bild. In der Schaltung für Potentiometrie und DK-Analyse bleibt die Einstellung innerhalb eines halben Skalenteils, bei Einstellung auf Konduktometrie innerhalb eines vollen Skalenteils der 30teiligen Skala konstant. Über Zeiträume von > 1 h zeigt sich noch eine gewisse, vom Erwärmungszustand der Apparatur abhängige Änderung der Zeigereinstellung, die für kurzfristige Messungen ohne Bedeutung ist.

Nur wenn die Spannungsschwankungen im Lichtnetz  $\pm 15\%$  des Nennwertes überschreiten, sind größere Änderungen der Zeigereinstellung möglich. Derartige Schwankungen sind aber selbst unter ungünstigen Bedingungen kaum zu erwarten, so daß die Frage der Stabilisierung selbst für die Zwecke der Mikrochemie hiermit als hinreichend gelöst betrachtet werden kann.

Ein unter Beachtung dieser Gesichtspunkte eingestelltes Gerät kann für potentiometrische Zwecke Anwendung finden:

- I. für Titrationen,
- II. für Gehaltsbestimmungen durch Potentialmessung nach
  - a) der Ausschlagsmethode,
  - b) der Kompensationsmethode.

#### Zu I: Titrationen ist zu bemerken:

Bei gut ausgeprägten Potentialsprüngen im Umschlagspunkt ist es nahezu gleichgültig, ob die Titration mit  $n/10$ ,  $n/100$  oder  $n/1000$ -Lösungen ausgeführt wird.

Als Beweis hierfür mögen die in Abb. 4 wiedergegebenen Titrationskurven von Kaliumbichromat mit Ferrosulfat dienen.

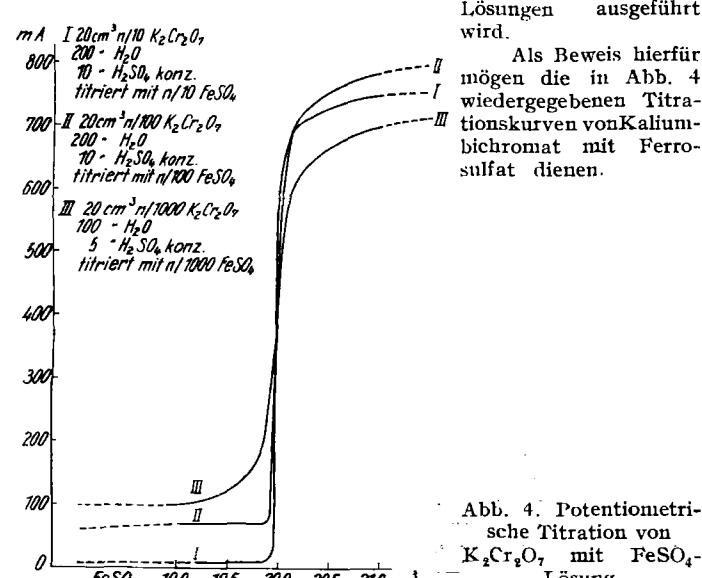


Abb. 4. Potentiometrische Titration von  $K_2Cr_2O_7$  mit  $FeSO_4$ -Lösung.

Einige weitere Titrationsbeispiele gibt die folgende Tabelle:

Titration von freiem Chlor mit $n/1000$ arseniger Säure			Titration von Chloridchlor mit $n/100$ Silbernitrat		
Angewandt: 12 γ freies Chlor			Angewandt: 35 γ Chlorion		
cm³ $n/1000$ $As_2O_3$	mA		cm³ $n/100$ $AgNO_3$	mA	
0,00	0,200	8	0,00	0,347	4
0,10	0,208	60	0,04	0,343	6
0,20	0,268	98	0,08	0,337	9
0,30	0,366	434	0,12	0,328	8
0,40	0,800	70	0,16	0,320	6
0,50	0,870	25	0,20	0,314	4
0,60	0,895		0,24	0,310	
Gefunden: 12,5 γ freies Chlor			Gefunden: 35,5 γ Chlorion		

#### Titration des Vanadins durch Reduktion von Vanadin (V) zu Vanadin (IV)

mit  $n/1000$  Eisensulfat

Angewandt: 14 γ Vanadin

cm³ $n/1000$ $FeSO_4$	mA
0,00	0,047
0,033	0,050
0,066	0,055
0,100	0,060
0,133	0,066
0,166	0,076
0,200	0,086
0,233	0,097
0,266	0,115
0,300	0,154
0,333	0,186
0,366	0,207
0,400	0,222

Gefunden: 14,2 γ Vanadin

Das Titrationsvolumen betrug in jedem Falle 100 cm³.

Im allg. lassen sich oxydimetrische Titrationen noch gut durchführen, wenn 0,2 cm³ einer  $n/1000$ -Titerlösung bei einem Titrationsvolumen von 100 cm³ verbraucht werden.

Es können z. B. noch folgende Konzentrationen erfaßt werden:

Freies Chlor.....	0,07 mg/l
Salpetersäure.....	0,06 mg/l
Kaliumbichromat.....	0,10 mg/l
Vanadin.....	0,10 mg/l

Bei derartigen Titrationen ist zu beachten, daß das Titrationsvolumen möglichst klein gehalten wird, die Indicator- und Bezugs-elektrode sowie der Stromschlüssel dagegen möglichst groß dimensioniert werden, da die Potentialeinstellung um so genauer ist, je größer die wirksame Oberfläche der Elektroden und je kleiner der innere Widerstand der Kette ist.

#### Zu II: Potentialmessung.

Weit empfindlicher als die maßanalytische Methode ist die Konzentrationsbestimmung durch Potentialmessung. Nach der Kompensationsmethode erfolgt die Messung stromlos, indem ein bekanntes variables Potential dem zu messenden entgegengeschaltet und das Gerät als Nullpunktinstrument benutzt wird. Die Ausschlagsmethode ist einfacher, jedoch sind — allerdings sehr geringfügige — Gitterströme unvermeidlich.

Die Messung geschieht in der Weise, daß in das Titriergefäß nacheinander zwei Standardsubstanzen und dann die Analysensubstanz eingefüllt werden und der Zeigerausschlag gemessen wird. Aus diesen Werten wird der Gehalt an wirksamer Substanz an Hand einer auf logarithmisch eingeteiltem Papier aufgezeichneten Eichkurve ermittelt. Die Zusammensetzung der Standardlösung muß, abgesehen von dem zu bestimmenden Ion, der der Analysensubstanz entsprechen. Aus der durch sehr geringe Zusätze im Umschlagspunkt bedingten Potentialverschiebung läßt sich berechnen, daß bei Anwendung des Triodometers einem Skalenteil folgende Mindestwerte der Konzentrationsänderung entsprechen:

1 γ $K_2Cr_2O_7$	pro Liter
1 γ Chlor (wirkam)	pro Liter
15 γ Vanadin	pro Liter
100 γ Chlorion	pro Liter

Die genaue Bestimmung kleinster Substanzmengen nach der Standardmethode leidet unter dem Mangel, daß wenigstens 3 Ablesungen erforderlich sind und der Blindfaktor der Justier-substanzen bekannt sein muß.

Nach folgendem, in seinen Grundzügen von Furman<sup>2)</sup> für die Bestimmung von kleinsten Chlorionenkonzentrationen angegebenen Verfahren kann man durch „absolute Potentiometrie“ ohne Justierflüssigkeit mit einer Messung zum Ziel gelangen.

Die schwach saure Lösung wird auf zwei mit Silberchlorid-elektroden versehene und durch Stromschlüssel verbundene Halbelemente verteilt. Das eine Halbelement wird mit so viel Natrium-

<sup>2)</sup> Furman u. Low, J. Amer. chem. Soc. 57, 1585 [1935].

chlorid versetzt, daß die unbekannte Chlorionenkonzentration  $x$  übergeht in  $(x + \frac{1}{100})$ .

$$\text{Dann ist } E = 0,059 \log \frac{x + \frac{1}{100}}{x + z}$$

worin  $x$  = unbekannte Chlorionenkonzentration

$y$  = Zuwachs durch Löslichkeit des  $\text{AgCl}$  im Halbelement I

$z$  = Zuwachs durch Löslichkeit des  $\text{AgCl}$  im Halbelement II

ist.

$y$  ist klein gegen  $x + \frac{1}{100}$  und kann daher vernachlässigt werden.  $z$  ist dagegen nicht zu vernachlässigen, wenn  $x$  sehr klein ist. Zwischen dem Löslichkeitsprodukt  $P_0$ ,  $x$  und  $z$  besteht folgende Beziehung:

$$\text{oder } z = \sqrt{\frac{4P_0 + x^2}{4}} - \frac{x}{2}$$

Es folgt

$$E = 0,059 \log \frac{x + \frac{1}{100}}{x + \sqrt{\frac{4P_0 + x^2}{4}}} = 0,059 \log \frac{2(x + \frac{1}{100})}{x + \sqrt{4P_0 + x^2}}$$

Da Silberchlorid in Neutralsalzlösungen ein anderes Löslichkeitsprodukt hat als in reinem Wasser, muß  $P_0$  noch durch das Quadrat eines Aktivitätskoeffizienten  $f$  dividiert werden. Dieser kann nach obiger Formel leicht ermittelt werden, wenn man mit chloridfreien Salzlösungen arbeitet, in denen also  $x$  gleich Null ist.

$$E = 0,059 \log \frac{2(x + \frac{1}{100})}{x + \sqrt{\frac{4P_0}{f^2} + x^2}}$$

Löst man die Gleichung nach  $x$  auf, so kann man aus der Potentialdifferenz  $E$ , dem Aktivitätskoeffizienten  $f$  und dem Löslichkeitsprodukt  $P_0$  die gesuchte Chlorionenkonzentration  $x$  ermitteln.

Zur Nachprüfung des Verfahrens wurde folgende Kette benutzt:

Ag	$\text{HNO}_3$ , 0,25 mol	Olx		
$\text{AgO}$	$\text{KNO}_3$ , 0,50 mol	$\text{Cl}^-$	0,01 mol	$\text{AgO}$
		$\text{Cl}_x$	0,25 mol	Ag

Als Aktivitätskoeffizient wurde für diese Kombination der Wert 0,571 ermittelt.

Es wurden folgende Werte gefunden:

MV bei 25°	mg Chlorionen pro Liter angewandt	gefunden
156,3	0	0
149,6	0,355	0,351
147,7		0,348
149,3		0,360
115,7		0,358
115,9	3,55	3,52
115,6		3,61
61,2		36,2
61,5	35,46	35,1
61,8		35,8

Nach diesem Verfahren kann nunmehr auch der durch die Löslichkeit des Silberchlorids bedingte Titrationsfehler bestimmt werden.

In chlorarimen Alkalosalzen wurden z. B. folgende Werte gefunden:

Probe	gef. % KCl durch Potentialmessung	gef. % KCl durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung
1	0,0160	0,0111
2	0,0145	0,0100
3	0,0154	0,0105
4	0,0154	0,0106
5	Kaliumnitrat Merck pro analysi 0,00018	nicht titrierbar

Das Verfahren dürfte auf ähnliche Fälle leicht übertragbar sein, so daß der Weg offen steht, nicht nur Wasserstoff- und Chlorionenkonzentrationen, sondern auch andere durch einfache Messung einer Potentialdifferenz bis zu den kleinsten Größenordnungen festzustellen.

## II. Leitfähigkeitsanalyse.

Die weitgehende Verbesserung der Nullpunktikonstanz des Röhrenvoltmeters durch die Anwendung eines magnetischen Spannungsreglers ergibt auch neue Möglichkeiten für die Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen. In welcher Weise derartige Messungen mit Hilfe des Triodometers durchgeführt werden, wurde bereits erörtert<sup>1)</sup>; es sei hier nur darauf hingewiesen, daß der für die Messungen benötigte Wechselstrom mit der gleichen Elektronenröhre in Generatorschaltung erzeugt und in Voltmeterschaltung gemessen wird.

Für mikrochemische Messungen ist die Gleichheit der positiven und negativen Amplitude des so erzeugten Wechselstroms von ausschlaggebender Bedeutung. Nimmt man mittels eines Oszillographen das Bild der Schwingungskurve auf, so zeigt sich, daß ihre Gleichmäßigkeit und Symmetrie hervorragend gut ist (Abb. 5). Es kommt hinzu,



Abb. 5. Oszillogramm des Wechselstroms für Leitfähigkeitsmessungen.

dass die sehr hohe Frequenz — etwa 20 Kilohertz — in mehrfacher Hinsicht von Vorteil ist.

Aus diesen Gründen ist die Verwendung kleiner Meßaggregate möglich, ohne daß man Störungen durch Polarisationserscheinungen oder dünne Deckschichten zu befürchten braucht.

Die Leitfähigkeitsanalyse kann Anwendung finden:

1. für konduktometrische Titration,
2. für Gehaltsbestimmungen durch Ermittlung des Leitvermögens von Lösungen nach
  - a) der Ausschlagmethode (Vergleich mit Standardlösungen),
  - b) der Substitutionsmethode (Vergleich mit bekannten Widerständen).

Dass konduktometrische Titrationen für die Spurensuche in bestimmten Fällen mit gutem Erfolg angewandt werden können, wurde in der Fachliteratur bereits mehrfach hervorgehoben.

Jander<sup>3)</sup> gelang es, Konzentrationen von etwa 0,3 mg Chlorion/l in äthylalkoholischer Lösung mit einem Fehler von  $\pm 10\%$  zu titrieren. Bei der Titration von arseniger Säure mit Jodlösung lag die Grenzkonzentration bei etwa 12 γ As/l.

Furter<sup>4)</sup> konnte Mono-, Di- und Polycarbonsäuren bei Einwagen von 5 bis zu 30 mg noch mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  bestimmen.

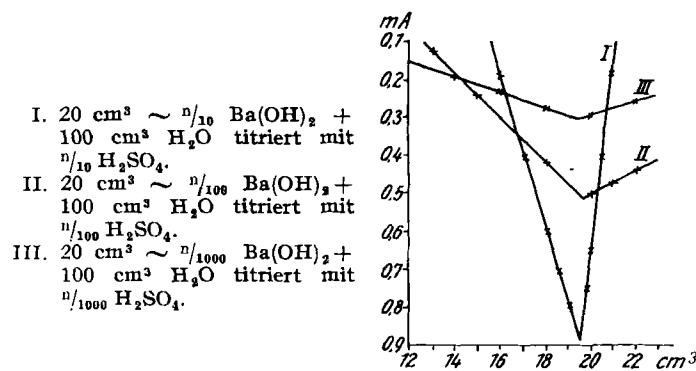


Abb. 6. Konduktometrische Titration von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die beim Triodometer gewählte Anordnung ist für mikroanalytische Zwecke aus den oben erwähnten Gründen besonders geeignet. Die in Abb. 6 wiedergegebenen Kurven für die konduktometrische Titration von Bariumhydroxyd mit Schwefelsäure zeigen, daß es unter sonst gleichen Titrationsbedingungen möglich ist, mit  $\text{n}/1000$ -Lösungen fast mit der gleichen Sicherheit zu arbeiten wie mit den sonst üblichen Konzentrationen. Wenn es sich darum handelt, geringe Mengen ionenbildender Substanzen in schlecht leitenden Lösungsmitteln festzustellen, bestimmt man vorteilhaft das Leitvermögen und ermittelt an Hand einer Eichkurve den Gehalt. Bei Anwendung eines Leitfähigkeitsgefäßes mit der Widerstandskapazität 0,001 entspricht bei Anwendung des Triodometers

1) Skalenteil etwa 5 γ Salzsäure in 1 l Wasser.

Für andere ionenbildende Substanzen und bei Verwendung weniger dissoziierend wirkender Lösungsmittel ist die Empfindlichkeit zwar geringer, jedoch immer noch hinreichend, um diese Methode den übrigen Hilfsmitteln der Spurensuche ebenbürtig anzugliedern. Als Anwendungsgebiete in der Praxis seien genannt: Prüfung von hochkonz. Säuren auf

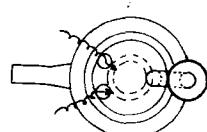
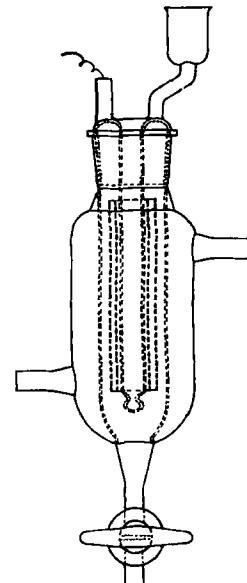


Abb. 7. Gefäß für die Bestimmung der Leitfähigkeit bzw. Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten.

Wassergehalt, Untersuchung von Schlämmen, Suspensionen, Pasten auf ionenbildende Salze, Kontrolle von dest. Wasser und anderen Lösungsmitteln u. dgl.

Die Herstellung der Leitfähigkeitsgefäß für die Untersuchung von Flüssigkeiten mit sehr geringem Leitvermögen erfordert besondere Sorgfalt. Vorteilhaft werden zwei unangreifbare Metallzylinder konzentrisch mit möglichst geringem Zwischenraum in einem mit Kühlmautel versehenen zylindrischen Glaszyylinder montiert. Es hat sich besonders die in Abb. 7 wiedergegebene Ausführung bewährt, die je nach Bedarf in verschiedenen Dimensionen erhältlich ist. Die Fortschritte in der Herstellung von Elektrorenröhren haben die Herstellung derartiger Gefäße erleichtert, so daß ihrer allgemeinen Anwendung keine Hindernisse mehr im Wege stehen.

### III. DK-Analyse.

Ganz ähnlich wie die Ermittlung des Leitvermögens, kann auch die der Dielektrizitätskonstante für die Spurensuche herangezogen werden. Dieses Verfahren ist dann anzuwenden, wenn es sich um die Bestimmung von geringen Mengen schlechteleitender Stoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante in Gemischen handelt, deren Hauptkomponenten eine niedere Dielektrizitätskonstante aufweisen. Die Analysensubstanz wird in einen Analysenkondensator eingebracht, dem ein geeichter Drehkondensator parallel geschaltet ist. Die Änderung der Kapazität des Analysenkondensators nach dem Einbringen der Probe wird durch Verkleinerung der Kapazität des Meßkondensators wieder ausgeglichen. Die Anodenstromstärke ist eine Funktion der an die Meßstelle angelegten Kapazität. Die Messung erfolgt in der Weise, daß man die Kapazität des Meßkondensators so lange verändert, bis der Zeiger des Anzeigegeräts die vor dem Einbringen der Analysensubstanz eingenommene Stellung erreicht. Die Kapazitätsänderung ist eine Funktion der Zusammensetzung der Analysensubstanz, so daß sie in bekannter Weise zu deren Ermittlung benutzt werden kann. Welche Empfindlichkeit man bei DK-Analysen nach diesem Prinzip erreichen kann, sei an dem Beispiel der Wasserbestimmung im Benzol erläutert:

Als Meßkondensator dient ein Flüssigkeitskondensator mit einer Leerkapazität von 100 cm.

Die Dielektrizitätskonstante des Benzols ist 2,282; die Dielektrizitätskonstante des Benzols mit 0,02% Wasser (DK = 80) ist  $2,282 + (0,0002 \cdot 80) = 2,298$ .

Die Kapazitätsänderung des mit reinem wasserhaltigen Benzol gefüllten Kondensators beträgt  $100 \cdot (2,298 - 2,282) = 1,6$  cm. Sie bedingt einen Zeigerausschlag von 12 Teilstrichen auf der Skala des Triodometers. 1 Skalenteil ist demnach gleich 1,5 mg Wasser in 100 g Benzol.

Durch Steigerung der Kapazität des Meßkondensators kann die Empfindlichkeit noch entsprechend gesteigert werden. Im übrigen gilt für diese Geräte das bei den Leitfähigkeitsgefäß-Gesagte. Sie werden nach dem gleichen Verfahren hergestellt und können im Bedarfsfalle auch ohne weiteres als Leitfähigkeitsgefäß mit geringer Widerstandskapazität verwendet werden. Für feste Substanzen müssen die Meßkondensatoren von Fall zu Fall dem Verwendungszweck angepaßt werden.

Da hierbei die Packungsdichte und die Adsorptionswirkungen der Oberfläche der festen Stoffe eine erhebliche Rolle spielen, empfiehlt es sich, die zu bestimmende Substanz — z. B. das Wasser — mit einem Lösungsmittel, das eine niedrige Dielektrizitätskonstante aufweist, zu extrahieren und die Änderung von dessen Dielektrizitätskonstante zu bestimmen<sup>1)</sup>.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu beweisen, daß den elektrometrischen Methoden bei der Spurensuche eine große Bedeutung zukommt. Daß hiermit das überaus breite Anwendungsgebiet durchaus nicht erschöpft ist, liegt auf der Hand. Insbes. hat die Kombination der lichtelektrischen und der polarimetrischen Meßmethoden mit dem Prinzip der stromlosen Spannungsmessung mittels Röhrenvoltmeter bereits neue vielversprechende Aussichten eröffnet. Darüber hinaus ist festzustellen, daß die Entwicklung der Meßgeräte noch im Anfangsstadium ist und durch den Einbau von Verstärkeröhren, empfindlicheren Anzeigegeräten u. dgl. heute bereits eine außerordentliche Verbesserung der Genauigkeit möglich ist.

Selbstverständlich soll mit diesen Ausführungen nicht gesagt sein, daß die angegebenen Grenzen der Nachweismöglichkeit nun auch in jedem Falle ohne Schwierigkeiten erreichbar sind. Von Fall zu Fall werden sich noch manche Fehlerquellen zeigen, die beseitigt werden müssen, um zu dem gewünschten Ergebnis zu gelangen. Dem Analytiker eröffnet sich hier ein weites Feld, das in Zukunft noch reiche Früchte tragen dürfte.

Eingeg. 18. Oktober 1939 [A. 96.]

<sup>1)</sup> Ebert, diese Ztschr. **47**, 305 [1934]; Speter, Zbl. Zuckerind. **43**, 393 [1935]; Büll, Z. ges. Kälte-Ind. **43**, 110, 132 [1936] (in dieser Arbeit ist ein ausführliches Literaturverzeichnis enthalten); Büll, Z. Ver. dtsc. Ing. **79**, 133 [1935].

## Über Grundlage und Berechnung der „Neuen physikalisch-chemischen Methode zur Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen“

Von Prof. Dr. L. EBERT, Inst. f. Physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe

Die von G. Ibing<sup>1)</sup> vorgeschlagene neue Methode fußt auf einem sehr wertvollen Grundgedanken und wird bei kritischer Anwendung sich zweifellos für wissenschaftliche und technische Zwecke bewähren. Jedoch läßt die a. a. O. gegebene theoretische Ableitung Einwände zu, und besonders können viel einfache Formeln zur Berechnung der Meßergebnisse angegeben werden. Daher wird im folgenden die Theorie der Methode kurz entwickelt.

In G Gramm eines Gemisches seien  $i$  beliebige Bestandteile enthalten und außerdem der zu analysierende Einzelbestandteil, dessen Kennzahlen stets den Index 1 tragen und der daher „Stoff 1“ genannt sei. Die Bedeutung der Zeichen:  $M_r$ ,  $M_t$ ,  $M_i$ ,  $M_1$ ,  $L$  und  $G$  ist die gleiche wie bei Ibing.  $K_1$  sei die kryoskopische Konstante des Stoffes 1. Weiter sollen bedeuten:

$n_1, n_2, \dots, n_i, n_1$  die Molzahlen der Bestandteile;  
 $g_1, g_2, \dots, g_i, g_1$  die Mengen der Bestandteile in Grammen;  
 $M_1, M_2, \dots, M_i, M_1$  die Molgewichte der Bestandteile;  
 $x_1, x_2, \dots, x_i, x_1$  die Bruchteile der Bestandteile, bezogen auf die Gesamtwaage  $G^2)$ .

Für das mittlere Molgewicht  $M_r$  einer Mischung benutzt man vorteilhaft nicht diesen Wert selbst, sondern seinen Kehrwert. Es ist nämlich:

$$1/M_r = x_1/M_1 + x_2/M_2 + \dots + x_i/M_i + x_1/M_1. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **53**, 60 [1940].

<sup>2)</sup> Meist wird diese Bezeichnung für die Molenbrüche von Mischungsbestandteilen benutzt; wir wollen uns aber hier so eng wie möglich an die Bezeichnungen a. a. O. anschließen.

Diese Formel ersetzt die a. a. O. verwendete Formel (a), die nur dann annähernd richtige Werte für  $M_r$  liefert, wenn die Werte  $M$  der Bestandteile voneinander nur wenig abweichen.

### Beweis für Formel (1).

Alle kolligativen Eigenschaften, also auch die Gefrierpunktserniedrigung (G. E.), sind c. p. proportional der Gesamtzahl; d. h. für eine Mischung gilt:

$$\Delta t = \Sigma n \cdot K/L; \quad (2)$$

hierin bedeutet:

$$\Sigma n = g_1/M_1 + g_2/M_2 + \dots + g_i/M_i + g_1/M_1. \quad (3)$$

Weiter ist lt. Definition:

$$G = g_1 + g_2 + \dots + g_i + g_1. \quad (4)$$

Soll die gleiche G. E. durch die Menge  $G$  eines einheitlichen Reinstoffes hervorgerufen werden, so müßte dieser das Molgewicht:

$$M_r = K \cdot G/L \cdot \Delta t \quad (5)$$

haben, d. h. das Molgewicht, welches das Gemisch bei der Bestimmung 1 liefert. Durch Einsatz von (2) in (5) folgt:

$$M_r = G/\Sigma n \quad (6)$$

oder einfacher:

$$1/M_r = \Sigma n/G = 1/G (n_1 + n_2 + \dots + n_i) =$$

$$\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots + \frac{x_i}{M_i}, \text{ w. z. b. w.} \quad (1)$$