

Beiträge zur colorimetrischen Analyse*)

Von Dozent Dr. C. MAHR, Chemisches Institut der T. H. Karlsruhe

Die Verfahren der colorimetrischen Analyse werden gewöhnlich dann zur Lösung analytischer Aufgaben herangezogen, wenn es gilt, einen in geringer Menge oder in kleinerer Konzentration vorliegenden Stoff zu bestimmen. Der Vorteil der colorimetrischen Verfahren, nämlich ihre Einfachheit und rasche Durchführbarkeit, sowie die oft recht große Selektivität der angewandten Farbreaktionen begünstigen dabei ihre Anwendung. Allerdings sind die klassischen Methoden der Colorimetrie in der Form des Vergleichens der unbekannten Konzentration mit einer Reihe von Lösungen bekannten Gehaltes noch recht roh, aber auch die schon wesentlich genauere Arbeitsweise unter Verwendung eines Eintauchcolorimeters nach dem *Duboscq*-Prinzip hat noch einen wesentlichen Nachteil: Die Herstellung der in vielen Fällen nicht lange haltbaren Vergleichslösungen bedeutet eine große Unbequemlichkeit. Die Vermeidung gerade dieses Nachteils und zugleich eine wesentliche Genauigkeitssteigerung wurde in den letzten Jahren dadurch erreicht, daß man zur absoluten Farbmessung in praktisch monochromatischem Licht überging und hierfür handliche und einigermaßen preiswerte Laboratoriumsapparate schuf. Man bedient sich daher heute zur Durchführung von colorimetrischen Analysen entweder eines Spektralphotometers oder der gewohnten colorimetrischen Methode nach dem *Duboscq*-Prinzip, benutzt hierbei jedoch ebenfalls gefiltertes, annähernd monochromatisches Licht und eine Graulösung nach *R. Diehl*¹⁾ als universellen Standard. Die Anwendung eines Photometers, wie etwa des für colorimetrische Analysen schon häufig verwendeten *Pulfrich*-Photometers von Zeiss, hat den großen Vorteil, in Gestalt von Meßblenden eine von äußeren Einflüssen recht unabhängige und gut reproduzierbare Art der meßbaren Schwächung des Lichtes anzuwenden, während das von *A. Thiel*²⁾ weiterentwickelte und von ihm als Absolutcolorimetrie bezeichnete Verfahren mit Hilfe der Graulösung den Vorzug hat, beliebig veränderliche Schichtdicken anwenden zu können, wodurch man einerseits stets im günstigen Extinktionsbereich arbeiten kann, andererseits die Einstellung verschiedener Schichtdicken und die Prüfung der Nullstellung noch während der Messung ohne Auswechselung von Cuvetten vornehmen kann. Ganz neuerdings ist die zur Absolutcolorimetrie verwendete Apparatur insofern weiterentwickelt worden, als an Stelle der Graulösung, die u. U. in der Hand ungeübter Beeinflussungen ausgesetzt sein könnte, ein Graukeilpaar verwendet wird³⁾. Die in dieser Arbeit beschriebenen colorimetrischen Verfahren sind teilweise mit dem *Pulfrich*-Photometer von Zeiss, teils mit einem einstufigen Leitz-Colorimeter mit Spektralfiltersatz und unter Verwendung von Graulösung durchgeführt worden. Es ist bedauerlich, daß es durch das Fehlen eines handlichen und preisgünstigen Instrumentes mit objektiver Lichtmessung mittels Photozelle anstatt der subjektiven Ablesung sowie durch die meist übliche Verwendung nicht streng monochromatischen Lichtes zurzeit nicht möglich ist, für analytische Messungen diejenige Genauigkeit zu erreichen, die heute an sich bei Extinktionsmessungen möglich wäre. Allerdings müßten bei einer solchen Genauigkeitssteigerung die im folgenden beschriebenen colorimetrischen Verfahren wie wohl auch viele der bisher bekannten Methoden nochmals auf feinere Abweichungen vom *Beerschen* Gesetz und ähnliche Fehlerquellen hin durchgeprüft werden.

Die Absicht der hier beschriebenen Versuche liegt aber in anderer Richtung: Es erscheint in Anbetracht der schon erreichten Verbesserungen der colorimetrischen Verfahren und Apparaturen aussichtsreich, die Messung der Farbtiefe von Lösungen auch zur Ermittlung solcher Mengen heranzuziehen, für die gewöhnlich gravimetrische oder maßanalytische Verfahren angewandt werden. Eine solche Arbeitsweise hat gegenüber der Gewichtsanalyse neben der raschen Durchführbarkeit den Vorteil, daß man mit ein- und demselben Gerät einen Mengenbereich erfassen kann, zu dem sonst zwei bis drei verschiedene Waagen einzusetzen sind. Mit einem einstufigen Colorimeter kann man z. B. 0,5 mg, aber ebenso bequem auch mehr als 60 mg Quecksilber bestimmen. Beim Photometer

ist der Meßbereich durch Anwendung entsprechender Cuvetten noch mehr auszuweiten. Die Genauigkeit, die in günstigen Fällen bei derartigen Messungen etwa $\pm 0,5\%$ erreicht, ist dabei für sehr viele Zwecke vollkommen genügend. Um sie zu erzielen, müssen allerdings drei Bedingungen erfüllt sein: Die zu messende Lösung darf keine Kolloide enthalten, man muß ferner eine günstige Schichtdicke anwenden und endlich die Messung in einem flach verlaufenden Bereich der Absorptionskurve oder mit streng monochromatischem Licht ausführen. Man kennt in der quantitativen Analyse nun viele recht selektive Fällungsverfahren, jedoch bisher nur wenig selektive colorimetrische Reaktionen, die zu echten Lösungen führen. Deshalb ist es vorerst vorteilhaft, das zu bestimmende Element als Niederschlag auszufällen, diesen dann in geeigneter Weise aufzulösen und seine Menge colorimetrisch zu bestimmen. Grundsätzlich sind alle analytischen Niederschläge, die sich in eine haltbare gefärbte Lösung überführen lassen, colorimetrisch bestimmbar, und bei Anwendung der Absolutcolorimetrie oder spektralphotometrischer Messung der Absorption ergibt sich daraus eine sehr rasche und bequeme Bestimmungsmethode, die von den Unbequemlichkeiten der Wägungen oder des Einstellens von Lösungen frei ist. Als weiterer Vorteil ist zu erwähnen, daß ungefärbte Verunreinigungen, etwa durch Mitfällung oder aus Waschflüssigkeit usw., bei dieser Bestimmungsart i. allg. nicht stören werden.

Die schon früher von *C. Mahr*⁴⁾ zur gravimetrischen Bestimmung von Cadmium, Quecksilber und Kupfer vorgeschlagenen Salze der hypothetischen *Reinecke*-Säure $\text{H}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ (=HRke).

$\text{Cd}(\text{Rke})_2 \cdot \text{FCS}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Hg}(\text{Rke})_2$ und CuRke_2

enthalten das rotfärrende Ion $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$. Die außerordentlich schwer löslichen Niederschläge der erwähnten Metalle sind an sich nur unter Zerstörung des Komplexes in Lösung zu bringen. Gibt man aber durch Zusatz von Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_3)_2$ (= Thi) die Gelegenheit zur Bildung der Verbindungen:

$\text{Cu}(\text{Thi})_2\text{Rke}_2$; $\text{Hg}(\text{Thi})_2\text{Rke}_2$ und $\text{Cd}(\text{Thi})_2\text{Rke}_2$

so kann man diese neu entstandenen Komplexsalze leicht in organischen Lösungsmitteln von Ketoncharakter auflösen. Die rot gefärbte Lösung besitzt im Bereich der Filter $F_5 = 509 \text{ m}\mu$ und $F_6 = 531 \text{ m}\mu$ des Leitz-Colorimeters bzw. in der Nähe des Filters $S_5 = 530 \text{ m}\mu$ des Zeiss'schen Stufenphotometers ein flaches Absorptionsmaximum. Die Messungen werden daher bei den oben bezeichneten Filtern durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Methyläthylketon angewendet, weil Aceton allzu leicht flüchtig ist. Beimengungen von Alkohol oder Aceton sind, selbst wenn sie 10 bis 20% des Lösungsmittels ausmachen, ohne merklichen Einfluß auf die Absorption, ebensowenig sind geringe Wassermengen schädlich, sie befördern im Gegenteil die glatte Auflösung der Niederschläge. Erwartungsgemäß hat eine rein wässrige Lösung des *Reinecke*-Salzes eine andere Molarextinktion als eine Lösung des *Reinecke*-Salzes in Methyläthylketon.

Aus dem Gesagten ergibt sich folgende Arbeitsweise: Man fällt die *Reinecke*-Verbindungen des Quecksilbers, Kupfers und Cadmiums in der schon in früheren Veröffentlichungen⁵⁾ beschriebenen Weise aus, filtriert durch ein Glasfilter ab, wäscht aus und löst die noch feuchten Niederschläge durch Zusatz von Thioharnstoff und Auftröpfeln von Methyläthylketon, das 2% Thioharnstoff gelöst enthält. Nachdem man die rote Lösung mit Methyläthylketon auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt hat, bestimmt man die Farbstärke photometrisch.

Es wurden unter Verwendung des Leitz-Colorimeters u. a. folgende Bestimmungen durchgeführt:

Gegeben	Gefunden	Gegeben	Gefunden	Gegeben	Gefunden
mg Hg	mg Hg	mg Cd	mg Cd	mg Cu	mg Cu
0,50	0,47	8,78	8,85	4,74	4,7
1,00	0,99	10,16	10,1	11,85	11,8
1,00	0,98	12,08	12,1	17,78	17,9
2,00	2,01	27,10	27,8	23,71	23,9
2,00	1,99				
5,00	5,03				
10,00	10,00				
61,00	61,4				

*) Vorgelesen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.
 1) B.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 68, 65 [1931].
 2) Zusammenfassung der Literatur vgl.: A. Thiel: Absolutcolorimetrie, Berlin 1939.

2) C. Mahr, Z. anorg. allg. Chem. 223, 386 [1935]; C. Mahr, Z. anal. Chem. 104, 241 [1936]; C. Mahr u. H. Ohle, ebenda 109, 1 [1937].

Mit dem *Pulfrich*-Photometer von Zeiss wurden vor allem kleine Mengen der erwählten Metalle unter Verwendung der Mikrocuvetten mit 150 mm Schichtlänge bestimmt und dabei folgende Ergebnisse erzielt:

Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Gegeben mg Cd	Gefunden mg Cd	Gegeben mg Cu	Gefunden mg Cu
0,998	0,986	0,498	0,503	0,500	0,496
0,998	1,010	0,398	0,406	0,350	0,352
0,499	0,492	0,348	0,336	0,350	0,345
0,499	0,505	0,298	0,301	0,300	0,301
0,299	0,302	0,199	0,201	0,250	0,252
0,200	0,205	0,099 ₅	0,097 ₃	0,100	0,103
0,200	0,204				

Die beschriebenen Fällungen als *Reinecke*-Verbindungen sind wegen der großen Selektivität wertvoll und z. B. für die Trennung wenig Cadmium/viel Zink oder für die Bestimmung von Kupfer in Stahl vorteilhaft anwendbar.

Ein Vergleich der beschriebenen Methoden mit der rein gravimetrischen oder maßanalytischen Bestimmung der Elemente Kupfer, Quecksilber und Cadmium mittels *Reinecke*-Salz in bezug auf Zeitbedarf und Bequemlichkeit der Arbeitsweise fiel sehr zugunsten der colorimetrischen Bestimmung aus. Es ist jedoch bei Anwendung der Verfahren wie überhaupt bei colorimetrischen Analysen immer empfehlenswert, die eigene Arbeitsweise und die verwendeten Apparaturen, Graulösungen oder Graukeile (mit denen der Verfasser leider noch keine Erfahrung sammeln konnte) durch Probebestimmung bekannter Substanzen zu eichen.

Der Inhalt der vorstehenden Arbeit war bereits vor einem halben Jahr in dieser Form zum Vortrag auf der Reichsarbeitstagung in Salzburg vorgesehen. Äußere Umstände verhinderten eine frühere Veröffentlichung. Durch die Arbeiten von *G. Kortüm* u. *J. Seiler*⁴ und *G. Kortüm* u. *J. Grambow*⁵) sowie den sich daran anschließenden Meinungsaustausch mit *A. Thiel*⁶) sind die Voraussetzungen zur Erzielung möglichst genauer analytischer Daten mit den in der vorstehenden Arbeit verwendeten Apparaturen inzwischen wesentlich klargestellt worden. Der letzte Satz meiner Veröffentlichung, der die Eichung des Verfahrens mit bekannten Substanzmengen empfiehlt, wies bereits auf die Notwendigkeit hin, den in aller Schärfe jetzt von *Kortüm* u. *Grambow* an praktischen Beispielen aufgezeigten Einfluß der Veränderung äußerer Bedingungen genügend zu berücksichtigen. Da, wie bereits oben erwähnt, bei der Messung von *Reinecke*-Salzlösungen verschiedene günstige Bedingungen zusammenentreffen, zeigten die Messungen in den Mittelwerten die beste bei diesen Verfahren überhaupt denkbare Übereinstimmung. Im Anschluß an die von *Kortüm* u. *Grambow* gegebene Darstellung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des colorimetrischen Verfahrens im engeren Sinne (durch Vergleich mit einer gleich gefärbten Lösung) ist es aussichtsreich, die colorimetrische Bestimmung der Metalle Kupfer, Cadmium und Quecksilber über die *Reinecke*-Verbindungen gegen eine eingewogene *Reinecke*-Salzlösung vorzunehmen. Darüber soll später an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeg. 4. März 1940. [A. 52.]

⁴) Diese Ztschr. 52, 687 [1939]. ⁵) Ebenda 53, 183 [1940]. ⁶) Ebenda 53, 192 [1940].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Arbeitsgruppe „Physikalische und chemische Bewertung von Kunststoffen“

(gemeinsamer Arbeitsausschuß der Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe des VDCh und des Fachausschusses für Kunst- und Preßstoffe des VDI)

Sitzung am 14. März 1940

im Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem¹⁾.

Physikalische und chemische Grundlagen der Kunststoff-Forschung.

Obmann: Prof. Dr. P. A. Thießen, Berlin.

Die Aufgaben der Arbeitsgruppe zielen, wie Prof. Thießen einleitend ausführte, einmal auf die Erforschung der Beziehungen zwischen den technischen Eigenschaften und dem Gefüge, dem Feinbau sowie der Form der Kunststoffmoleküle ab, sie sind zweitens auf die Klärung der Frage gerichtet, was man zweckmäßigerweise überhaupt messen soll, und sie streben drittens eine rasche praktische Nutzbarmachung der Ergebnisse dieser Erkundungen an. Der gegenwärtige Stand ließ es ratsam erscheinen, das Arbeitsgebiet in weitestem Umfange und von den verschiedensten Seiten her zu beleuchten.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br.: Über die makromolekulare Chemie der Kunststoffe.

Die Konstitution von Kunststoffen läßt sich bisher nur an solchen Stoffen aufklären, die löslich sind. Es zeigte sich, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen hochmolekularer Stoffe nicht micellaren Bau besitzen, sondern mit den Makromolekülen identisch sind. Der Beweis hierfür konnte durch polymeranaloge Umsetzungen erbracht werden, die sowohl an natürlichen als auch an einigen synthetischen Hochmolekularen (Polyvinylacetate) durchgeführt worden sind. Die praktische Durchführung solcher Umsetzungen ist außerordentlich erschwert, weil schon die geringsten Mengen niedermolekularer reaktionsfähiger Substanzen ausreichen, um die Makromoleküle durch Abbau zu zerstören. Diese Stoffe erscheinen demnach besonders veränderlich und empfindlich. Für die Technik ist es aber nicht notwendig, Stoffe mit gleich hohem Molekulargewicht wie das der Naturstoffe herzustellen; denn die Festigkeitseigenschaften der makromolekularen Stoffe ändern sich nicht proportional dem Polymerisationsgrad, sondern funktionell. Bei linear-makromolekularen Stoffen verbessern sich die Festigkeitseigenschaften sehr rasch, wenn man statt hemikolloiden Vertretern einer polymerhomologen Reihe mesokolloide (Polymerisationsgrad etwa 700—1000) verwendet. Dagegen haben die enkolloiden Vertreter (Polymerisationsgrad mehrere Tausend) kaum bessere Festigkeitseigenschaften als die mesokolloiden. Bei sphäro-makromolekularen Stoffen

ändern sich die physikalischen Eigenschaften nicht oder nur unerheblich mit wachsender Molekülgröße. Es ergibt sich hieraus, daß es von großer Bedeutung ist, genauere Kenntnis über die Gestalt der Makromoleküle zu besitzen.

Genaueren Einblick in die Form der Moleküle erhält man, wenn man das Molekulargewicht von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe bestimmt, die Viscosität der Lösungen dieser Stoffe ermittelt und die Zusammenhänge zwischen dem Molekulargewicht und der Viscosität bzw. den Werten der spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen in einer polymerhomologen Reihe verfolgt. Bei sphäro-makromolekularen Stoffen gilt dabei das *Einstein'sche* Gesetz, nach welchem die spez. Viscosität von Lösungen gleicher Konzentration unabhängig von dem Molekulargewicht der Substanz ist. In dieser Weise läßt sich z. B. auf die Kugelgestalt von Glykogenmolekülen schließen. Bei Fadenmolekülen gilt dagegen ein anderes Viscositätsgesetz; hier steigt die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen proportional mit dem Molekulargewicht und damit dem Polymerisationsgrad an. Es wurde versucht, durch Polymerisations- oder Polykondensationsprozesse Vertreter beider Gruppen von Stoffen synthetisch darzustellen. Sphäro-makromolekulare Stoffe erhält man z. B. bei der Phenol-Formaldehydkondensation; jedoch entstehen nur Produkte mit einem Molekulargewicht von einigen Tausend, höhermolekulare Produkte mit Kugelgestalt konnten nicht erhalten werden, da diese Produkte unlöslich wurden. Ähnlich sind Versuche, linear-makromolekulare Stoffe durch Synthese zu erhalten, verlaufen. Bei der Kondensation von Glykogen mit Dicarbonsäuren werden unter milden Bedingungen Ester vom Molekulargewicht 5000 mit einer Kettenlängenzahl bis zu 350 erhalten, die Fadenmoleküle darstellen. Versucht man jedoch, zu höhermolekularen Produkten zu gelangen, so treten Nebenreaktionen auf, die Verzweigungen unbekannter Art im Molekül herbeiführen. Durch Polymerisationsprozesse lassen sich weit höhermolekulare Produkte als durch Polykondensation erhalten. Bei Polystyrolen, die bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden, wird der Verzweigungsgrad um so größer, bei je höherer Temperatur das Polymerat hergestellt wurde. Es wurde eine große Reihe technisch wichtiger weiterer Polyvinyldeivate untersucht mit dem Ergebnis, daß bei allen diesen Produkten das Viscositätsge setz für Fadenmoleküle nicht gültig ist; die Werte der Viscositätskonstanten dieses Gesetzes nehmen vielmehr mit steigendem Polymerisationsgrad ab. Die definitive Deutung dieses Ergebnisses steht noch aus.

In der Aussprache wurde darauf hingewiesen, daß für die Eigenschaften neben der Größe und Gestalt der Moleküle zweifellos auch die Raumerfüllung maßgebend ist. Hinsichtlich der Differenzen zwischen der makromolekularen und der micellaren Auffassung wurde ausgeführt (Thießen), daß man zu einer Überbrückung gelangen könne, wenn man an den Begriff des Micells im ursprünglichen Sinne als „Kristallit von ultramikroskopischen Dimensionen“ festalte. Es gibt eine Reihe von Stoffen, die an sich nicht makromolekular sind, sich aber zu solchen Kristalliten zusammenfügen; es gibt aber auch Stoffe, die an sich infolge ihres hochmolekularen Baues bereits in den Bereich der kolloiden Abmessungen gehören. Das schließt aber nicht aus, daß sich die

¹⁾ Ausführliche Wiedergabe der Mehrzahl der hier gehaltenen Vorträge vgl. Kunststoffe 30, Juniheft [1940].