

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 6.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

12. Juni.

203. A. Thiel: Die neuere Entwicklung der colorimetrischen Methodik und verwandter Meßverfahren.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November 1934; eingegangen am 23. April 1935.)

Noch bis vor wenigen Jahren galt die Colorimetrie als relativ ungenaue analytische Methode, die, da man je nach dem Einzelfalle mit Fehlern von 5, 10, ja 20% rechnen mußte, nur für annähernde Bestimmungen geeignet war. Die Ursachen dieses Mangels waren verschiedener Art. Ganz abgesehen von den Fehlern, die z. B. bei der älteren Form des Colorimeters (nach Donnan) durch den Einblick in freie Flüssigkeits-Oberflächen von oben hinein, sowie durch die unzweckmäßige Form des Gesichtsfeldes (kreisförmiges, von einem Ringe als Außenfeld umgebenes Innenfeld) bedingt waren, muß auch bei den modernsten Eintauch-Colorimetern (nach Duboscq, mit völlig symmetrischen, halbmond-förmigen Gesichtsfeldhälften) aus physiologisch-optischen Gründen mit beträchtlichen Minimalfehlern gerechnet werden. Diese sind auch dann vorhanden, wenn man entweder durch Anwendung annähernd gleicher Schichthöhen auf beiden Seiten oder durch zweckmäßig gewählte Führung der Lichtbündel — die meist fehlt! — für Ausschaltung der auf geometrisch-optischen Ursachen beruhenden Ungenauigkeiten sorgt, wie sie bei einiger Unsymmetrie der Anordnung auf den beiden Seiten des Colorimeters auftreten.

Die genannten unvermeidlichen Minimalfehler der gewöhnlichen Colorimetrie beruhen auf den natürlichen Grenzen der Leistungsfähigkeit des menschlichen Auges. Die zu erfüllende Aufgabe ist ja bei der Colorimetrie nicht die Einstellung auf gleiche Helligkeit monochromatischer Lichter, sondern auf gleiche Sättigung weißhaltiger farbiger Lichter. Hier aber ergeben sich je nach der Farbe recht verschiedene, auch von Person zu Person stark schwankende Einstellungen, die zu merklich falschen Ergebnissen führen können, wenn man nicht durch eine entsprechend große Zahl von Einzelablesungen die zufälligen Fehler der Einzelwerte ausreichend kompensiert. Dieser Umstand macht die gewöhnliche Colorimetrie zu einem entweder unsicheren oder sehr umständlichen und zeitraubenden Verfahren.

Zu den Mitteln, die dazu dienen, die unvermeidlichen Ungenauigkeiten zu verringern, gehört die Unterstützung der Augen-Leistung durch Vermeidung jeder überflüssigen Belastung; in diesem Sinne wirkt also günstig der Ausschluß des blendenden Tageslichtes und die Durchführung der Messungen

im Dunkelzimmer bei künstlicher Beleuchtung — wie sie bei den weiter unten erörterten Verfahren mit monochromatischer Beleuchtung sowieso nötig ist —; hierbei ist möglichst weitgehend gedämpfte Beleuchtung günstiger als das Arbeiten mit zu hellen Gesichtsfeldern.

Nicht genügend beachtet wird vielfach der Umstand, daß die Gesichtsfeld-Hälften homogen beleuchtet sein müssen, wenn man eine hohe Meßgenauigkeit anstrebt. Aus diesem Grunde ist bei der Verwendung keilförmiger Tröge niemals die gleiche Zuverlässigkeit der Ablesungen erzielbar wie bei den Tauch-Colorimetern nach Duboscq'schem Prinzip. Bei letzteren hat sich durch die Verwendung von massiven Tauchstäben aus weißem optischen Glase der Bedarf an Versuchsflüssigkeit von rund 100 ccm (bei den älteren Modellen der Tauch-Colorimeter) auf rund 10 ccm bei den „Makro-Bechern“ der modernen Systeme und sogar auf unter 1 ccm bei ihren „Mikro-Bechern“ herabdrücken lassen, ohne daß ein wesentlicher Verzicht auf Schichthöhe (im letzteren Falle bis 6 cm verfügbar) notwendig würde. Dabei behält auch das Gesichtsfeld noch eine für die Messung durchaus günstige Größe. Die so erzielte Verringerung des Flüssigkeits-Bedarfes hat der Colorimetrie erst eine Reihe von Anwendungs-Möglichkeiten auf dem Gebiete der Biologie und der Medizin erschlossen.

Zur Untersuchung sehr schwach gefärbter Lösungen stehen Sonderkonstruktionen mit Tauchbechern für Schichthöhen bis zu 30 cm zur Verfügung (nur in Makro-Ausführung).

Schon seit langem ist man bemüht gewesen, die Ergebnisse colorimetrischer Messungen dadurch zu verbessern, daß man durch Einschaltung geeigneter Farbfilter die Einstellung auf gleiche Farbstärke (Sättigung) in eine solche auf gleichen Farbton umwandelte (Mischfarben-Colorimetrie). In der Tat läßt sich auf diese Weise eine merkliche Erhöhung der Einstell-Genauigkeit erzielen. An Stelle von Farbgläsern oder Farbfolien, die meist nicht in optimaler Beschaffenheit für diesen Zweck zur Verfügung stehen, benutzt man besser Einschieb-Cuvetten von fester Schichthöhe, die man mit Farbstoff-Lösungen füllt; man hat dann die Möglichkeit, die für jeden Fall zweckmäßigste Zusatzfärbung auszusuchen und anzuwenden.

Endlich kann man noch einen letzten Schritt gehen und colorimetrische Messungen in monochromatischem Lichte vornehmen, das man am bequemsten durch Einschaltung von Spektralfiltern mit ausreichend engem Durchlässigkeits-Bereiche gewinnt. Dieses Verfahren bringt eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit, die nun von dem angewandten Spektralbereiche fast unabhängig ist. Lediglich im Violett ist das Auge etwas weniger leistungsfähig.

Die folgenden drei Tabellen geben Aufschluß über die Steigerung der Meßgenauigkeit, die sich beim Übergange von der gewöhnlichen Colorimetrie zur Mischfarben-Colorimetrie und weiterhin zur monochromatischen Colorimetrie erzielen läßt. Die Versuchs-Bedingungen sind genau angegeben, um die Nachprüfung der Ergebnisse¹⁾ zu ermöglichen.

¹⁾ Die Messungen wurden von Hrn. Dr. D. Greig, B. Sc., ausgeführt, der infolge jahrelanger Messungen mit dem Universal-Colorimeter über eine besonders große Übung und Erfahrung verfügte.

Tabelle 1: Gewöhnliche Colorimetrie.

Universal-Colorimeter von E. Leitz-Wetzlar. Versuchslösung: 0.001-*m*. Lösung von *m*-Nitro-phenol in 0.01-*n*. NaOH. Beiderseits gleiche Lösung. Farbe: gelb.

links (unverändert eingestellt)	rechts (wiederholte Einstellungen)
4.00 cm	4.35 cm
	4.25 "
	3.68 "
	4.05 "
	3.70 "
	3.97 "
	Mittel: 3.98 ± 0.35 cm

Unterschied zwischen höchstem und tiefstem Wert: 0.67 cm = 17 %.

Tabelle 2: Mischfarben-Colorimetrie.

Apparat und Versuchs-Lösung wie bei Tabelle 1. Farbfilter: beiderseits 1 cm dicke Schicht einer schwach alkalischen Lösung, die im Liter 20 mg Kresolrot und 100 mg Filter-Blaugrün enthält.

links (unverändert eingestellt)	rechts (wiederholte Einstellungen)
3.00 cm	2.96 cm
	2.97 "
	3.00 "
	3.06 "
	3.03 "
	3.06 "
Mittel: 3.01 ± 0.05 cm	

Unterschied zwischen höchstem und tiefstem Wert: 0.10 cm = 3.3 %.

Tabelle 3: Monochromatische Colorimetrie.

Apparat wie in Tabelle 1 u. 2. Spektralfilter mit dem optischen Schwerpunkte $\lambda = 569 \text{ m}\mu$. Beiderseits die gleiche absorbierende Lösung.

links (unverändert eingestellt)	rechts (wiederholte Einstellungen)
2.00 cm	2.02 cm
	1.99 "
	2.01 "
	2.02 "
	1.99 "
	1.98 "
Mittel: 2.00 ± 0.02 cm.	

Unterschied zwischen höchstem und tiefstem Wert: 0.04 cm = 2.0 %.

Besonders eindrucksvoll ist wohl die Vergleichung der Ergebnisse von Tabelle 1 und Tabelle 3, wenn man bedenkt, daß dem Auge in beiden Fällen ein Gelb von etwa gleichem Farbeindrucke dargeboten wurde, nur daß es sich eben bei 1 um die Einstellung auf gleiche Farbsättigung, bei 3 auf gleiche Helligkeit derselben Spektralfarbe handelte.

Man darf nun also damit rechnen, daß sich bei monochromatischer Beleuchtung im Colorimeter eine Meßgenauigkeit bis

auf $\pm 1\%$ erzielen läßt. Damit rückt aber die Colorimetrie in die Reihe der besten analytischen Bestimmungsmethoden ein.

Eine besondere Art der Verwendung der Mischfarben-Colorimetrie besteht in der „optischen Bathmometrie“, d. h. der Messung von Säure-Stufen mit Hilfe der optischen Bestimmung des Umschlagsgrades von Indicatoren. Man benutzt in der Regel zweifarbige Indicatoren, kann aber durch Verwendung geeigneter Farbfilter auch einfarbige Indicator-Umschläge in zweifarbige umwandeln (und zweifarbige von ungünstigem Farbcharakter in günstiger liegende überführen). Benutzt man nur einwertige Indicator-Umschläge, so genügt eine einzige Tabelle, die der Umrechnung von Umschlags-Graden in Stufen-Abstände (von der Halbwert-Stufe des verwandten Indicators aus gerechnet) dient; diese liefert dann in Verbindung mit der Halbwert-Stufe des jeweils benutzten Indicators die Säure-Stufe der untersuchten Lösung. Die Meßanordnung beruht auf dem Prinzip von Gillespie, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die in der Versuchs-Lösung vorhandene Mischfarbe des teilweise umgeschlagenen Indicators durch die Hintereinanderschaltung von zwei Vergleichs-Lösungen reproduziert wird, von denen die eine den betreffenden Indicator in der einen Grenzfarbe, die andere in der anderen Grenzfarbe enthält. Hierbei wird die Gesamt-Schichtdicke der Flüssigkeiten auf der Versuchs- und auf der Vergleichs-Seite gleich gehalten. Auch hier läßt sich durch Verwendung monochromatischer Beleuchtung eine wesentliche Verbesserung erzielen: „spektrale Mischfarben-Colorimetrie“. Die Ergebnisse stehen an Genauigkeit denen der potentiometrischen Methode nicht mehr nach: die Stufe einer Versuchs-Lösung läßt sich ohne Schwierigkeit auf 0.01 Stufen genau bestimmen, wenn man die besonderen Versuchs-Bedingungen sorgfältig beachtet.

Weitere Entwicklungs-Möglichkeiten hat die Herstellung eines als universelle Vergleichs-Lösung dienenden Lichtschwächungs-Mittels, einer praktisch ideal grauen Flüssigkeit von beliebig variabler Durchlässigkeit, der „Graulösung“ (Graufilter-Lösung), eröffnet. Aus praktischen Gründen wird normalerweise eine Graulösung von der spezifischen Extinktion 0.500 (im Bereiche von 400–700 $m\mu$) verwendet. Mit ihrer Hilfe läßt sich die Extinktion einer beliebigen Flüssigkeits-Schicht (im monochromatischen Lichte eines bestimmten Spektralfilters) unmittelbar an der Colorimeter-Skala ablesen, wenn man auf die eine Seite die Versuchs-Lösung, auf die andere die Graulösung bringt: die Schichthöhe der Graulösung bei gleicher Helligkeit auf beiden Seiten ist, durch 2 dividiert, gleich der gesuchten Extinktion. Benutzt man die Versuchs-Lösung in einer Schichthöhe von gerade 0.500 cm, so liest man auf der Graulösungs-Seite sogar unmittelbar spezifische Extinktionen an der Tauchtiefen-Skala ab. In dieser überaus einfachen Weise läßt sich somit das Colorimeter in eine Art von Spektral-Photometer verwandeln. Die wesentlich größere Helligkeit des Gesichtsfeldes im Colorimeter wird dabei als großer Vorzug empfunden.

Wegen der Proportionalität zwischen der spezifischen Extinktion einer farbigen Lösung und der Konzentration des färbenden Stoffes kann die Extinktions-Messung mittels der Graulösung als universeller Vergleichs-Lösung zur Messung der Konzentration von Farbstoffen oder von farbigen Derivaten sonstiger Stoffe dienen. Diese Methode hat den Namen „Absolut-Colorimetrie“ erhalten. Selbstverständlich müssen die stöchio-

metrischen Grundlagen dafür durch Extinktions-Messungen mit Lösungen bekannter Konzentration an dem maßgebenden farbigen Stoffe geschaffen worden sein. Ist das aber geschehen, dann ist späterhin keine spezielle Vergleichs-Lösung mehr erforderlich, um quantitative Messungen durchführen zu können, genau wie bei Verwendung eines Spektral-Photometers oder dergl. Diese Methode wird sogar zu einem verblüffend einfachen analytischen Verfahren, wenn man die Versuchs-Lösung in einer ganz bestimmten, durch einen Vorversuch zu ermittelnden Schichthöhe anwendet, die so abgestimmt ist, daß man den Gehalt der Lösung an dem gesuchten Stoffe (in vorher festzulegenden Einheiten, ohne jede Umrechnung unmittelbar an der Tauchtiefen-Skala der Graulösung ablesen kann (Methode der abgestimmten Schichthöhen).

Die Absolut-Colorimetrie ist insbesondere auch dann am Platze, wenn quantitative Farbmessungen angestellt werden müssen, ohne daß man bestimmte Farbnormalien willkürlich herstellen kann (Messung der Harnfarbe usw.).

Wenn so die Colorimetrie, dank der Einführung künstlicher, monochromatischer Beleuchtung und der Graulösung als universeller Vergleichs-Lösung, zu einem Absolut-Verfahren von ansehnlicher Genauigkeit entwickelt werden konnte, das mit der alten Colorimetrie wenig mehr gemein hat, so ist es andererseits auch möglich geworden, die colorimetrische Apparatur für sonstige optische Meßverfahren dienstbar zu machen, die in dieser Form erst allen Ansprüchen an Einfachheit und Bequemlichkeit genügen.

Dies gilt z. B. für quantitative Messungen der Fluorescenz-Helligkeit und des Tyndall-Lichtes trüber Medien (Fluorometrie und Nephelometrie). Im ersteren Falle benutzt man als erregendes Licht eine UV-Lichtquelle, im letzteren Falle sichtbares Licht von hoher Intensität. Beiden Meßverfahren ist gemeinsam, daß die Beobachtungs-Richtung senkrecht auf der Richtung des erregenden Lichtbündels steht. Zur Erläuterung diene die schematische Darstellung der Figur 1. Das aus zeichnerischen Gründen von der Seite einfallend dargestellte erregende Licht muß in Wirklichkeit als von vorn einfallend gedacht werden.

Es ist hier in beiden Fällen angenommen, daß als Standard eine gleichartige Vergleichs-Lösung dient, deren Gehalt an dem wirksamen (fluoreszierenden oder trübenden) Stoffe bekannt ist. In gewissen Grenzen ist die Helligkeit des zerstreuten (abgebeugten) Lichtes der Konzentration der wirksamen Substanz proportional. Darüber hinaus muß die Helligkeit als Konzentrations-Funktion durch Eichversuche festgelegt werden. Das Meß-Verfahren besteht darin, daß man das von der Vergleichs-Lösung herkommende Licht so weit schwächt, daß es mit dem von der Versuchs-Lösung herkommenden gleich hell ist. Diesem Zwecke dient eine über der Vergleichs-Lösung angebrachte Schraub-Cuvette mit Graulösung. Ihr Spielraum ist aus räumlichen Gründen auf maximal 8 mm Schichtdicke beschränkt; die Füllung besteht daher aus einer konzentrierteren Graulösung (von 5-facher Normalkonzentration und daher von der spezifischen Extinktion 2.50). Man kann mit ihrer Hilfe das Licht des Standards mithin auf $10^{-(0.8 \times 2.5)} = 1/100$ schwächen, was für alle praktisch vorkommenden Fälle genügt. Die in Figur 1 sichtbare, mit Wasser gefüllte Schraub-Cuvette der anderen Seite dient der optischen Symmetrie.

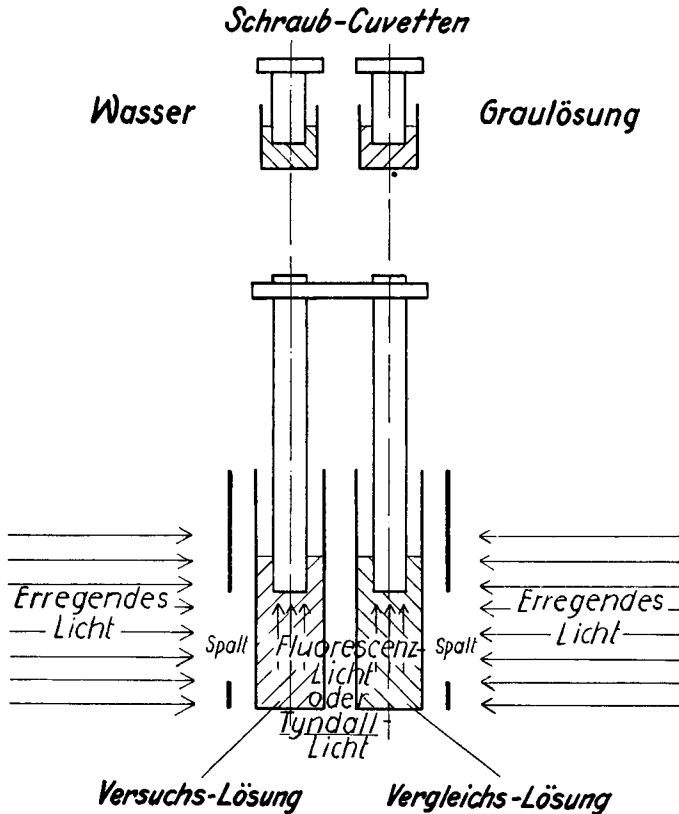


Fig. 1: Schematische Darstellung der Fluoreszenz-Messung (oder der Nephelometrie) im Colorimeter.

Will man sich von der Verwendung spezieller Vergleichs-Lösungen als Helligkeits-Standards freimachen, so kann man in einer grundsätzlich gleichartigen Anordnung auch feste Fluoreszenz- oder Trübungs-Standards verwenden. Diese können sehr verschiedener Art sein. Man kann z. B. Milchglas-Scheiben mit Hilfe eines aus weißem und aus farbigem Licht gemischten Lichtbündels in reproduzierbarer, meßbar veränderlicher Weise beleuchten und das von dieser sekundären Lichtquelle ausgehende Licht als Standard benutzen. Hierbei ist als Schwächungsmittel sogar die gewöhnliche Graulösung (mit der spezifischen Extinktion 0.500) verwendbar. Notwendig ist dann in jedem Falle die Erzielung qualitativer Gleichheit zwischen dem von der Versuchs-Lösung und dem vom künstlichen Standard ausgehenden zerstreuten Licht. Diese Aufgabe bietet aber keine besonderen technischen Schwierigkeiten (wenngleich die von anderer Seite bisher vorliegenden Versuche einer Lösung noch recht unbefriedigend sind).

Von Wichtigkeit, weil wesentlich für die Erzielung einer genügenden Helligkeit, ist die Anbringung der Meßvorrichtung für Fluoreszenz- und Tyndall-Licht dicht unterhalb der Einblick-Optik des Colorimeters (bei den mehrstufigen Apparaten also in der obersten Stufe).

In vollkommen analoger Weise kann man im Colorimeter mit Hilfe der Graulösung auch die „Weiße“ von Oberflächen-Schichten messen (Albedometrie), ebenso den Oberflächen-Glanz (Glanz-Messung). Eine schematische Darstellung des Verfahrens gibt die Figur 2. Als Standard

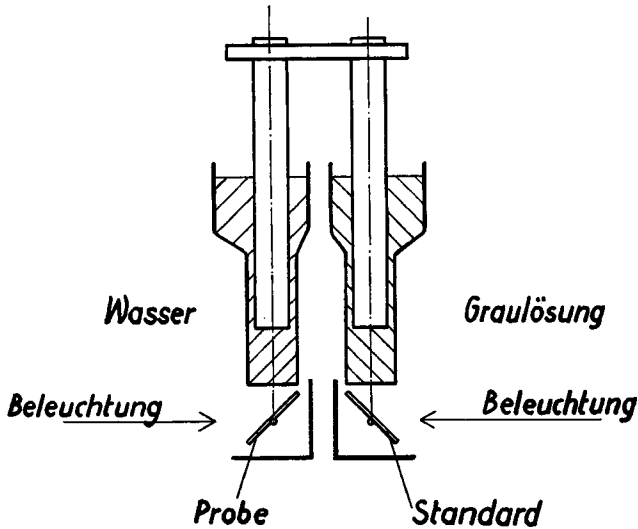


Fig 2: Schema der Weiße-Messung (Albedometrie) im Colorimeter.

ist eine Weißplatte (mit Barytweiß, Magnesia oder Titanweiß als „absolut weißer“ Substanz) gedacht. Auf der anderen Seite befindet sich die zu untersuchende Probe. Durch Schwächung des vom Standard kommenden Lichtes bis auf die Helligkeit des von der Probe kommenden wird ein Maß für die Weiße der letzteren gewonnen. Durch Untersuchung im monochromatischen Licht (z. B. durch Vergleichs-Messungen in hellgrünem und in violetttem Licht) lassen sich Fremdfärbungen (etwa die Gelbfärbung von Papieren) auswerten. Bei der Anordnung der Figur 2 ist angenommen, daß zur Messung gewöhnliche Graulösung benutzt wird. Die (meßbare) Einstellbarkeit des Winkels, unter dem die Platten (Probe und Standard) zur Richtung des beleuchtenden Bündels stehen (bezüglich der Richtung des letzteren gilt das, was bei Figur 1 gesagt wurde), bedeutet eine weitere Variations-Möglichkeit für die Helligkeiten.

Endlich sei noch erwähnt, daß man mit Hilfe des Colorimeters nach dem gleichen Prinzip auch Schwärzungs-Messungen an photographischen Platten und Filmen ausführen kann. Die zu diesem Zwecke dienende, überaus einfache Vorrichtung ist aus Figur 3 zu ersehen. Hierbei ergibt sich wieder die sehr willkommene Konsequenz, daß man die Schwärzung direkt an der Tauchtiefen-Skala der Graulösungs-Seite (die beiden Tauchstäbe sind übrigens zur Erzielung optischer Symmetrie miteinander gekuppelt: kombiniertes Stabpaar) ablesen kann (man hat die Zentimeter Tauchtiefe nur durch 2 zu dividieren). Auch in geeignetem monochromatischen Lichte lassen sich solche Schwärzungs-Messungen ausführen, da die Helligkeit der üblichen Beleuchtungs-Vorrichtung auch dazu ausreicht. Die in Figur 3

dargestellte Einrichtung dient zunächst der Messung an kleinen Ausschnitten von Platten und Filmen. Vermittels einer auf den Colorimeterkopf aufsetz-

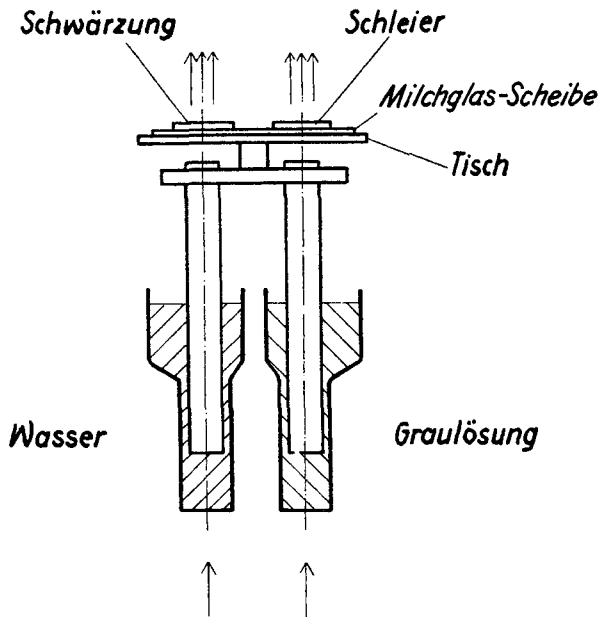


Fig. 3: Das Colorimeter als Schwärzungs-Messer.

baren Einrichtung ist es aber auch möglich, die Schwärzung an jeder beliebigen Stelle unzerschnittener größerer Platten oder Filme zu messen, ohne daß die Einfachheit der Methode leidet.

Eine kurze Bemerkung sei noch der Graulösung gewidmet, deren Verwendung ja erst einen guten Teil der vorstehend erwähnten quantitativen Bestimmungen ermöglichte. Wie so viele andere Hilfsmittel, hat auch sie gewisse „Kinder-Krankheiten“ durchmachen müssen. Erst im Laufe der praktischen Erfahrung haben wir diejenige Zusammensetzung herausgefunden, die allen billigen Ansprüchen an die Haltbarkeit, insbesondere auch bei Belichtung, gerecht wird. Provisorische Präparate, die bei länger fortgesetzter Prüfung nicht voll befriedigten, sind inzwischen durch andere ersetzt worden, deren Haltbarkeit durch jahrelange Prüfung unter Normalbedingungen, unterstützt durch Versuche unter forcierter Beanspruchung, eindeutig erwiesen ist. Neuerdings kommt die Graulösung in Pulverform (zum Selbstaflösen) in den Gebrauch, d. h. als ein Dauerpräparat, daß in jeder Hinsicht die größten Bequemlichkeiten bietet.

Die vorstehend in großen Zügen dargestellte Entwicklung der colorimetrischen Methodik ist im Laufe der letzten 5 Jahre in meinem Institut, und zwar in enger Arbeits-Gemeinschaft mit den Optischen Werken E. Leitz in Wetzlar, zustande gekommen. Ich danke bei dieser Gelegenheit meinen Mitarbeitern, den HHrn. Dr. R. Diehl, Dr. D. Greig, Dr. H. Logemann und Dr. O. Peter, sowie meinem Sohne, Dr. med. W. Thiel, für ihre unermüdete, verständnisvolle Hilfe.

Literatur:

A. Thiel, Über ein Mischfarben-Colorimeter, Marburg. Sitz-Ber. **65**, 159 [1930]; A. Thiel, Die praktische Weiterentwicklung der optischen Bathmetrie (pH-Messung), insbesondere für biologische und medizinische Zwecke, ebenda **66**, 37 [1931]; R. Diehl, Über neutrale Graufilter, deren Durchlässigkeit sich in berechenbarer Weise abstufen läßt, ebenda **66**, 65 [1931]; A. Thiel, Neuere Fortschritte in der Verwertung von Farbmessungen für die Zwecke der Naturwissenschaften und der Medizin, Forschungen u. Fortschritte **8**, 152 [1932]; A. Thiel u. R. Diehl, Über die Verwendung des Colorimeters zur absoluten Farbmessung (Spektral-Photometrie), Marburg. Sitz.-Ber. **67**, 11 [1932]; A. Thiel u. W. Thiel, Über Messungen mit dem Absolut-Colorimeter, Chem. Fabr. **5**, 409 [1932]; A. Thiel, Bemerkungen zur Absolut-Colorimetrie mit Hilfe von Graulösungen, Ztschr. Elektrochem. **39**, 312 [1933]; A. Thiel, Über „absolute Colorimetrie“ mit Hilfe von Graufilter-Lösungen, Klin. Wchschr. **12**, 1144 [1933]; W. Thiel, Eine einfache und zuverlässige Methode zur Blutzucker-Bestimmung mittels des neuen Absolut-Colorimeters (Leitz-Wetzlar), Münch. Medizin. Wchschr. **1932**, 1758; W. Thiel, Ein neues Hämoglobinometer ohne Hämoglobin-Vergleichsstandard, ebenda **1933**, 499; A. Thiel, Ursprung und Entwicklung der Absolut-Colorimetrie mit Hilfe von Graulösungen, Ztschr. anal. Chem. **94**, 170 [1933]; A. Thiel u. R. Diehl, Kritische Vergleichung der Methoden zur Messung von Schwerpunkten optischer Filter, Marburg. Sitz.-Ber. **68**, 33 [1933]; A. Thiel, R. Diehl u. O. Peter, Über Fortschritte der Absolut-Colorimetrie mit Hilfe von Graulösungen, ebenda **68**, 85 [1933]; A. Thiel u. O. Peter, Die absolut-colorimetrische Bestimmung des Bilirubins im Serum, Biochem. Ztschr. **271**, 1 [1934]; W. Thiel, Qualitative und quantitative Bestimmung des Urin-Porphyrins, Klin. Wchschr. **13**, 700 [1934]; A. Thiel u. D. Greig, Ein indirektes Verfahren zur Messung von Halbwert-Stufen und Grenzkurven, Ztschr. physikal. Chem. (A) **169**, 193 [1934]; A. Thiel, Die neue, hochbeständige Graulösung (Graulösung 1933), Chem. Fabr. **7**, 383 [1934]; A. Thiel u. D. Greig, Studien über den Alkohol-Fehler der Indicatoren, Ztschr. physikal. Chem. (A) **172**, 245 [1935].

204. Nathan R. Pike, Joseph B. Ficklen und I. Laird Newell: Kritische Untersuchung organischer Verbindungen als analytische Reagenzien, III. Mitteil. : Brenzcatechin als Reagens zum Nachweis von Titan.

(Eingegangen am 16. März 1935.)

Die Verwendung organischer Reagenzien zum Nachweis von Metall-Ionen wird immer allgemeiner, und die einschlägige Literatur behauptet schon oft, daß ein Nachweis spezifisch ist, wenn die Reaktionen erst zum Teil untersucht worden sind. So wird auch die Brenzcatechin-Probe auf Titan als sehr empfindlich bezeichnet, die Literatur gibt aber weder die Grenzen der Empfindlichkeit genau an, noch sagt sie, inwieweit die Probe spezifisch ist und welche Schwierigkeiten sich etwa durch störend auftretende Substanzen ergeben können.

Die Brenzcatechin-Titan-Reaktion wurde zuerst von Piccard¹⁾ beschrieben, der angab, daß 3-wertiges Titan mit Brenzcatechin noch in Konzentrationen von 1:5000000 eine gelbe Färbung gibt und in höheren Konzentrationen orangegelbe bis braunrote Niederschläge liefert. Er stellte fest, daß Mineralsäuren die Reaktion verhindern, während Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak die Empfindlichkeit der Reaktion abschwächen. Piccard

¹⁾ J. Piccard, B. **42**, 4343 [1909].