

Colorimetrische Bleibestimmung, besonders im Wasser.

Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. OTTO LIEBKNECHT und Dr. LOTHAR GERB, Berlin.

(Eingeg. 5. Oktober 1932.)

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Bleimengen in wäßrigen Lösungen benutzt man die gelblich-braune Färbung, die beim Versetzen sehr verdünnter Bleisalzlösungen mit solchen von Alkalisulfiden entsteht. Vergleichbar sind diese Färbungen jedoch nur bei gleichem Dispersitätsgrad des Bleisulfides, und dieser hängt in hohem Grade von den Fällungsbedingungen ab. Zu annähernd gleichen Färbungen gelangt man, wenn man bei der Zugabe der Reagenzien eine bestimmte Reihenfolge einhält, was darauf hinausläuft, daß man eine Reihe von Lösungen steigenden Bleigehaltes mit dem Fällungsmittel versetzt und nach Bestimmung der Größenordnung in einer weiteren Reihe den genauen Wert der Konzentration feststellt.

Da jedoch häufig auch bei dieser Methode durch unkontrollierbare Einflüsse sichtbare Trübungen auftreten, und sie sich wegen ihrer Umständlichkeit nicht als Schnellmethode eignet, bestand die Aufgabe, die Bleisulfidsole, die bei direkter Titration von Vergleichslösungen mit verdünnten Bleisalzlösungen entstehen, durch Zusatz von Schutzkolloiden zu stabilisieren.

Auf Grund von Versuchen kamen Lösungen von Agar-Agar und Eiweißstoffen wie Gelatine nicht in Betracht, weil sie selbst zu stark getrübt sind, während solche von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium¹⁾, die man ziemlich trübungsfrei herstellen kann, und deren Indifferenz gegen die Härte des Wassers sie für diesen Zweck empfiehlt, keine genügende Schutzwirkung aufweisen. Auch zwei wasserlösliche Öle²⁾ und ein Egalisal³⁾ genanntes Hydrolysenprodukt von Leder, die sämtlich durch die Härte des Wassers nicht fällbar sind, haben keine peptisierende Wirkung auf Bleisulfid.

Die Anwendung von verdünnten Gummi-arabicum-Lösungen, wie sie z. B. in dem Laboratoriumspraktikum von Stock-Stähler⁴⁾ für diesen Zweck angegeben werden, schien deswegen nicht angezeigt, weil sich damit versetzte Proben sehr schnell trüben. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Trübungen nicht aus Bleisulfid, sondern aus Schwefel bestehen, und daß sie sich vermeiden lassen, wenn man in schwach essigsaurer Lösung fällt und die Natriumsulfidkonzentration verringert. Immerhin hat die Anwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid den Nachteil, daß die Bleisulfidsole verhältnismäßig schwach gefärbt sind. Nach einer im „Lunge-Berl“⁵⁾ angegebenen Vorschrift läßt sich eine Empfindlichkeitssteigerung dadurch erreichen, daß man den Proben Ammoniumchlorid zufügt. Diese Angabe geht wohl auf eine Arbeit von L. W. Winkler⁶⁾ zurück, der unter Zusatz von Ammoniumchlorid ohne Schutzkolloid und ohne Einhaltung der gleichen Reihenfolge ausreichende Mittelwerte bei starker Streuung der Einzelwerte erzielt. Die Bleibestimmungen, die nach der l. c. gegebenen Vorschrift vorgenommen wurden, führten indes nicht zur Bestätigung der dortigen Angaben, da die gefundenen Werte 10 bis 25% unter dem Sollwert liegen. Wie nicht anders zu erwarten, entstehen

bei Zusatz von Ammoniumchlorid kräftige Trübungen vor allem in der titrierten Vergleichslösung.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit auf ungefähr das Doppelte gegenüber einer mit Gummi arabicum stabilisierten Bleisulfidfällung wurde bei Zusatz einer verdünnten Lösung (2%) eines von der I. G. unter dem Namen Igepon T⁷⁾ hergestellten Materials erreicht. Die Lösung des Igepons ist nicht ganz klar. Da man jedoch zur Untersuchungs- und Vergleichslösung die gleiche Menge Igeponlösung setzt, würde durch die geringe Trübung kein Fehler entstehen. Der Verwendung dieses Stoffes als Schutzkolloid stellt sich jedoch sein großes Schaumvermögen entgegen. Auch bei noch so behutsamer Durchmischung entstehen leicht Schäume, deren Beseitigung durch Äther oder Alkohole nur unvollständig gelingt, und die die Beobachtung der Färbung außerordentlich stören. Von anderen Igepon-Präparaten waren keine genügend klaren Lösungen herzustellen.

Unter Verzicht auf eine größere Empfindlichkeit wurde daher versucht, die Bleibestimmung bei Verwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid als Schnellmethode auszuarbeiten.

Da, wie oben ausgeführt, die Fällung des kolloiden Bleisulfides von der Reihenfolge der Ingredienzien abhängt, so kommt für eine colorimetrische Bestimmung lediglich diese Reihenfolge in Frage: Zusatz des zu untersuchenden Pb-haltigen Wassers zum Fällungsmittel, da nur diese Reihenfolge bei der Titration eingehalten werden kann, während man gewöhnlich ja umgekehrt verfährt.

Zu guten Resultaten gelangt man dann, wenn man die Bestimmung wie folgt ausführt:

Eine Probe des bleihaltigen Wassers von 100 cm³ wird zu einer Mischung von 1 cm³ einer 1%igen Gummi-arabicum-Lösung, 0,5 cm³ 30%iger Essigsäure und 0,1 cm³ 10%iger Natriumsulfidlösung (Na₂S · 9H₂O) gegeben und durchgemischt. Dann wird die in gleicher Weise vorbereitete und verdünnte Vergleichslösung mit einer Bleisalzlösung von 0,02 mg Pb/cm³ titriert, bis Farbgleichheit erreicht ist. Dabei verfährt man vorteilhaft so, daß man in einer ersten Probe die Pb-Konzentration ungefähr feststellt, in einer zweiten die gefundene Menge knapp zusetzt und vorsichtig austitriert.

Die in Tabelle 1 aufgezeichneten Werte wurden unter Verwendung von Leitungswasser (rund 10° d. Härte) erhalten.

Tabelle 1.
Direkte Titration.
20 cm Schichthöhe.

Auf 100 cm ³ Unters.-Lösung werden bei einem Pb-Gehalt von	Verbraucht cm ³ Pb-Lösung 0,02 mg/cm ³	mg Pb/l
mg/l		
0,5	2,55	0,51
1,0	5,10	1,02
1,5	7,75	1,55
2,0	10,00	2,00
3,0	15,38	3,08

Ganz wesentlich läßt sich die Bestimmung vereinfachen, sobald der Pb-Gehalt der Lösung unter 3 mg/l liegt. Es wurde gefunden, daß die eigentümliche gelbbraune Färbung des PbS-Soles sehr genau übereinstimmt mit der von alkalischen Huminsäurelösungen. Die Ausführung der Bleibestimmungen reduziert sich dann auf

⁷⁾ Esterartige Kondensationsprodukte von Fettsäuren und Äthionsäure, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, Heft 2, Seite 27.

¹⁾ Beide Präparate wurden von der Chemischen Fabrik Grünau freundlichst zur Verfügung gestellt.

²⁾ Praestabilitöl und „Öl J“ von der Chemischen Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld.

³⁾ Ebenfalls von der Chemischen Fabrik Grünau.

⁴⁾ Stock-Stähler, Praktikum der quantitativen anorgan. Analyse, Berlin, 4. Auflage, Seite 101.

⁵⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungen, 7. Auflage, Seite 554.

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 26, 38 [1913].

Tabelle 2.

Bestimmung mit Humatlösung als Vergleichslösung.

1 cm³ Huminsäurelösung entspricht 0,746 mg Pb/l, wenn 100 cm³ Pb-Lösung gefällt werden.
20 cm Schichthöhe.

mg Pb/l	cm ³ Huminsäurelösung	mg Pb/l
0,5	0,70	0,52
1,0	1,20	0,90
1,5	2,00	1,49
2,0	2,80	2,09
2,5	3,30	2,46
3,0	3,90	2,90

Die Bestimmung des Salpeterstickstoffs von Düngemitteln mit Kupferzinkstaub.

Von Dr. Th. Arnd,

Laboratorium II der Preuß. Moor-Versuchs-Station zu Bremen.

In meiner Mitteilung¹⁾ über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Reduktion mit Kupferzinkstaub bei Gegenwart von Magnesiumchlorid wurde darauf hingewiesen, daß die Verkupferung des Zinkstaubes in der zu untersuchenden Lösung selbst stattfinden, oder daß der Kupferzinkstaub außerhalb dieser Lösung hergestellt und als fertiges Reagens der Versuchslösung zugegeben werden kann. Im ersten Falle muß die Reaktion der Nitratlösung festgestellt und gegebenenfalls korrigiert werden; im zweiten ist eine Berücksichtigung der Reaktion nicht nötig.

Es hat sich nun im Laufe der Zeit herausgestellt, daß die zweite Form des Verfahrens eben wegen der Möglichkeit, die Versuchslösung sofort ohne weitere Vorprüfung in Arbeit zu nehmen, vor der ersten entschieden den Vorzug verdient. Die endgültigen Vorschriften für das Kupferzinkstaubverfahren seien deshalb zusammengefaßt:

Zur Ausführung der Ermittlung des Salpeterstickstoffs in Düngemitteln nach dem Kupferzinkstaubverfahren sind nötig: Magnesiumchloridlösung, Kupferzinkstaub, Magnesia usta.

Man löst 200 g MgCl₂ + 6H₂O in ungefähr 750 cm³ H₂O. Nach Zugabe von 2 g MgO wird auf etwa 250 cm³ eingedampft. Nach dem Erkalten wird filtriert und auf 500 cm³ aufgefüllt.

Zur Herstellung des Kupferzinkstaubes werden 2,5 g CuCl₂ + 2H₂O in 200 cm³ H₂O gelöst und unter starkem Umschütteln

¹⁾ Diese Zeitschrift 45, 22 [1932].

die Fällung des Bleisulfides, wie sie oben angegeben ist, und auf die Titration einer Vergleichslösung mit der verdünnten Lösung des Farbstoffes.

Herstellung und Eichung der Humatlösung.

0,25 g eines Huminsäure- oder Farberdepräparates werden mit 2,5 cm³ 10%iger NaOH verrieben und in 300 cm³ dest. Wasser kalt gelöst. Nach der Filtration wird ohne Auswaschen des Rückstandes auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung wird mit einer Bleisalzlösung bekannten Gehaltes geeicht. [A. 88.]

mit 100 g Zinkstaub versetzt. Dann wird sofort durch eine Porzellannutsche abfiltriert und schnell zunächst mit wenig Wasser, zuletzt einmal mit Alkohol ausgewaschen. Nach scharfem Absaugen wird der Kupferzinkstaub zum Trocknen flach ausgebreitet. Um Erwärmung des Kupferzinkstaubes zu vermeiden, haben alle Handgriffe schnell zu erfolgen.

Die Arbeitsweise ist die folgende:

Die 0,25 g enthaltende Lösung stickstoffreicher Nitratdüngemittel (Kalkammonsalpeter, Leunasalpeter, Montansalpeter usw.) oder 0,5 g enthaltende Lösung stickstoffärmerer Düngemittel (Chilesalpeter, Natronsalpeter, Kalisalpeter, Kalksalpeter usw.) wird auf 250 bis 300 cm³ verdünnt. Nach Zugabe von 25 cm³ Magnesiumchloridlösung, 10 g Kupferzinkstaub und 1 g MgO wird bis auf 10 bis 20 cm³ Rückstand abdestilliert und das überdestillierte Ammoniak in üblicher Weise ermittelt.

Die Tabelle enthält einige nach dieser Vorschrift gefundene Vergleichszahlen:

	Kupfer- magnesium- verfahren	Kupferzink- staubverfahren	
		Analy- tiker 1	Analy- tiker 2
	% N	% N	% N
Kalkammonsalpeter, Probe 1 . . .	20,58	20,58	20,52
" " 2 . . .	20,35	20,29	20,29
" " 3 . . .	20,58	20,58	20,52
Leunasalpeter, Probe 1 . . .	25,43	25,43	25,37
" " 2 . . .	26,13	26,13	26,07
Montansalpeter	25,37	25,37	25,37
Nitrophoska	16,88	16,76	16,82
Kali ammoniumsulfatsalpeter	15,95	15,95	15,95
Natronsalpeter, Probe 1	16,01	16,01	15,98
" " 2	16,13	16,10	16,13
Kalksalpeter, Probe 1	15,26	15,32	15,26
" " 2	15,32	15,35	15,35

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 24. Oktober 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Freundlich.

H. Beutler: „Neue Absorptionsspektren von Metalldämpfen im Gebiet von 600 bis 1200 Å und Anwendung ihrer Gesetze auf Moleküle.“

Nach der Bohrschen Atomtheorie nimmt ein Atom durch Absorption von Licht Energie auf, dabei ändern die äußersten Elektronen, die Valenzelektronen, ihre Lage. Läßt man dagegen das Atom Röntgenstrahlen absorbieren, so wird aus dem Atom ein inneres Elektron losgelöst. Im Zwischengebiet, zwischen 1200 Å und dem Bereich der Röntgenstrahlen, waren bisher keine Absorptionsspektren bekannt. Vortr. ist es erstmalig gelungen, Absorptionsspektren in diesem Zwischengebiet aufzufinden, und zwar am Rubidium, Cäsium, Cadmium und Quecksilber. Diese Spektren kommen so zustande, daß die Valenzelektronen — im Gegensatz zu den gewöhnlichen Absorptionsspektren — ihre Lage nicht ändern, sondern daß ein Elektron einer inneren, abgeschlossenen Schale auf ein höheres Niveau gehoben wird. Als Lichtquelle für das Gebiet zwischen 900 und 600 Å diente einer kondensierten Entladung ausgesetztes Helium. Lichtquelle und zu untersuchender Dampf einerseits und Dampf und Vakuumspektrograph andererseits dürfen nicht durch ein Fenster getrennt werden, weil es kein

für diesen Wellenbereich durchlässiges Material gibt. Die Trennungen erfolgten mit Hilfe zweier gegeneinander laufender Heliumgasströme. Die Absorptionsspektren wurden auf Schumannplatten aufgenommen und die Linien vermessen und in das Termschema eingeordnet. Die Seriengrenze strebt der des Ions zu, wobei das Elektron ganz abgetrennt ist. Damit der Prozeß der Ionisation eintreten kann, muß eine Umlagerung vor sich gehen; diese kann spontan eintreten. — Auch bei Molekülen sind durch kurzzeitige Einstrahlung Bandenspektren zu erwarten, die einzelnen inneren Elektronen angehören. Beim N₂ und CO₂ scheinen solche Spektren bereits bekannt zu sein. — Diskussion: Paschen betont die grundlegende Bedeutung dieser Versuche, die der Spektroskopie und besonders der Astronomie eine neue Welt eröffnen. Es ist zu untersuchen, ob einige dieser Linien auch im Fluoreszenzspektrum auftreten.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin, Deutsche Gesellschaft für technische Physik und Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft.

Berlin, 28. Oktober 1932.

Vorsitzender: Dr. W. Dziobek.

L. Bloch: „Die Kennzeichnung der Wirkung des Lichtes.“

Daß die Wirkung des Lichtes durch die Lichtstärke gekennzeichnet ist, ist nur bis zu einem gewissen Grade richtig, denn die Wirkung verschiedener Lichtquellen gleicher Lichtstärke kann ganz verschieden sein, je nachdem, welche Wirkung (z. B. auf die photographische Platte, auf eine rot empfindliche Platte, auf eine Photozelle oder auf die Haut) gemessen wird. Zur