

## Analytische Untersuchungen.

### Colorimetrische Aluminiumbestimmung.

Von Dr. F. ALTEN, Dr. H. WEILAND und Dr. H. LOOFMANN, Berlin-Lichterfelde.

Arbeiten aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde.

(Eingeg. 16. September 1933.)

Die von *Hahn* (1) und *Berg* (2) angegebene gravimetrische und titrimetrische Aluminiumbestimmung mit Oxychinolin gibt, wie auch *Lehmann* (3) bestätigt, sehr gute Resultate bis zu etwa 300  $\gamma$  Al herunter.

Da die Empfindlichkeit der Al-Fällung mit Oxychinolin es gestattet, noch kleinere Al-Mengen quantitativ als Oxinat abzuschcheiden, wie es für physiologische und biologische Untersuchungen erforderlich ist, bestimmten wir kleinste Aluminiumoxinatniederschläge colorimetrisch.

Oxychinolin kuppelt mit Diazoverbindungen zu in alkalischer Lösung kräftig gelbten 5-Arylazofarbstoffen. Die Azoverbindung, die 8-Oxychinolin mit Diazobenzolsulfosäure gibt, war, vor direktem Tageslicht geschützt, etwa 4 h unverändert haltbar; die 2  $\gamma$  Al in 50 cm<sup>3</sup> entsprechende Menge Farbstoff — 26,97 Al = 435,18 Oxin — hatte im Grün (Wellenlänge 531 m $\mu$ ), gemessen mit dem Stupho von Zeiss, eine Extinktion von  $k = 0,112$  und folgte dem *Beerschen* Gesetz, d. h. zeigte Proportionalität zwischen Farbtiefe und Konzentration für einen Bereich entsprechend 2–500  $\gamma$  Al in 50 cm<sup>3</sup>.

Die Fällung des Al mit Oxychinolin wurde in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen, da nach *Berg* hier die Löslichkeit des Al-Oxinats geringer ist als in ammoniakalischer Lösung und Mg nicht mitgefällt wird.

5–200  $\gamma$  Al in 1 cm<sup>3</sup> wurden mit etwa 1%iger Oxinatlösung bei Gegenwart von Natriumacetat gefällt, mit heißem Wasser gewaschen, in alkoholischer Salzsäure gelöst, mit diazotierter Sulfanilsäure angefärbt, alkalisch gemacht und auf 50 cm<sup>3</sup> gebracht.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Angew. $\gamma$ Al	Gef. $\gamma$ Al im Mittel	Differenz $\gamma$ Al im Mittel	%	Größte Abweichung %
5	3,3	— 1,7	— 34	— 38
10	9,3	— 0,7	— 7	— 10
25	24,6	— 0,4	— 1,6	— 7 + 5
50	49,4	— 0,6	— 1,2	— 6 + 4,4
100	95,9	— 4,1	— 4,1	— 6,8
200	199,5	— 0,5	— 0,25	— 3,5

Die Zahlen sind das Mittel von drei bis neun Bestimmungen. Schwierigkeiten waren bei der Trennung des Eisens von Aluminium zu erwarten, da Eisen praktisch wohl immer in größerem Überschuß vorliegen dürfte. Bei der von *Berg* angegebenen und auch von *Lehmann* angewandten Fe-Fällung mit Oxychinolin bei Gegenwart von Malonsäure erhielten wir durchweg zu hohe Resultate für das angewandte Al; die Aluminiumoxinatniederschläge waren durch nicht vollständig gefälltes Eisen dunkel gefärbt.

Es wurde gefunden:

Angew. $\gamma$ Al	Zusatz mg Fe <sup>+++</sup>	Gef. $\gamma$ Al im Mittel	Differenz $\gamma$ Al im Mittel	%
0	2	11,2	+ 11,2	—
25	2	31,1	+ 6,1	+ 24,4
50	2	59,6	+ 9,6	+ 19,2

Da die Trennung des Fe von Al mit H<sub>2</sub>S zu umständlich schien, wurde durch Erwärmen der Fe- und Al-haltigen Lösung mit NaOH das Eisen als Hydroxyd

gefällt, das Al als Aluminat in Lösung gehalten und nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure die Fällung vorgenommen.

Angew. $\gamma$ Al	Zusatz mg Fe	Gef. $\gamma$ Al im Mittel	Differenz $\gamma$ Al im Mittel	%
0	2	2,1	+ 2,1	—
10	2	8,1	— 1,9	— 19
25	2	24,4	— 0,6	— 2,4
50	2	47,4	— 2,6	— 5,2
100	2	99,7	— 0,3	— 0,3

Die angegebenen günstigen Resultate wurden jedoch nur aus Lösungen erhalten, die neben Al<sup>+++</sup> nur Fe<sup>+++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>+++</sup> enthielten. Bei Gegenwart von Ca- und Mg-Salzen wurde immer zu wenig Al gefunden. Wahrscheinlich bilden sich hier spinellähnliche Al-Verbindungen, die in NaOH schwer löslich sind.

Wir waren hierdurch gezwungen, vor der Eisen-Aluminium-Trennung die Sesquioxide gemeinsam von den zweiwertigen Kationen zu trennen und benutzten hierzu das von *Rây* u. *Chattopadhyä* (6) und *Pryadaranjan Rây* (7) vorgeschlagene Urotropin (Hexamethylentetramin).

Sulfathaltige Lösungen, die je 0,5 mg Ca, Mg, Fe und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 10–500  $\gamma$  Al enthielten (Volumen 2–4 cm<sup>3</sup>), wurden mit Ammoniak annähernd neutralisiert, mit 1 cm<sup>3</sup> 30%iger Urotropinlösung versetzt und aufgeköcht. Nach Filtrieren und kurzem Auswaschen wurde der Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd und -phosphat mit Natronlauge erwärmt und wie oben verfahren. Die Resultate waren von 25  $\gamma$  Al aufwärts durchaus befriedigend und zeigen die Brauchbarkeit der Methode für den angegebenen Bereich.

Angew. $\gamma$ Al	Zusatz mg Fe, Ca, Mg, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gef. $\gamma$ Al im Mittel	Differenz $\gamma$ Al im Mittel	%
10	0,5	11,7	+ 1,7	+ 17
25	0,5	24,1	— 0,9	— 3,6
50	0,5	48,7	— 1,3	— 2,6
100	0,5	101,2	+ 1,2	+ 1,2

#### Arbeitsvorschrift.

##### A. Reagenzien.

1. Oxychinolin-Fällungsreagens. 1 g Oxychinolin Kahlbaum p. A. wird mit 1 cm<sup>3</sup> Eisessig innig verrieben und in 100 cm<sup>3</sup> heißem Wasser unter dauerndem Rühren durch längeres Erhitzen gelöst. Ist das Oxychinolin fast vollständig gelöst, läßt man abkühlen und filtriert.

2. Natriumacetatlösung, gesättigt.

3. Alkohol-Salzsäure-Mischung zum Auflösen des Aluminiumoxinats. 2 n HCl und reiner Alkohol werden zu gleichen Teilen gemischt.

4. Sulfanilsäurelösung. 8,6 g Sulfanilsäure werden in 1000 cm<sup>3</sup> 30%iger Essigsäure unter Erwärmen gelöst.

5. Natriumnitritlösung: 2,85 g NaNO<sub>2</sub>/1000. 6. 2 n NaOH.

7. 0,5 n NaOH.

8. Oxychinolin-Standardlösung. a) Stammlösung. 1 g Al entspricht 16,13 g Oxychinolin. 322,6 mg reinstes Oxychinolin = 20 mg Al werden unter Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und auf 1000 cm<sup>3</sup> mit Wasser verdünnt.

b) Standardlösung. 50 cm<sup>3</sup> der Stammlösung a werden mit Wasser auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt. 1 cm<sup>3</sup> = 2  $\gamma$  Al.

9. 30%ige Hexamethylentetraminlösung.

**B. Trennung des Aluminiums vom Kalk, Magnesium und Eisen.**

2–5 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden schwach sauren Lösung mit 20–500  $\gamma$  Al werden in ein Reagensglas aus Jenaer Glas von 10 cm<sup>3</sup> Inhalt gebracht, mit einigen Körnchen Ammonsulfat und 1 cm<sup>3</sup> Urotropinlösung (30%ig) versetzt und mit kleiner Flamme kurz aufgeköcht. Nach 3 min langem Zentrifugieren bei 2000 Touren wird die überstehende Flüssigkeit mit einer hakenförmig gekrümmten Capillare abgesaugt, der Niederschlag mit 2 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeköcht, zentrifugiert und das Waschwasser ebenfalls durch Absaugen entfernt. Der Eisen-Aluminium-Niederschlag wird nun mit 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  N NaOH übergossen, bei Al-Mengen über 50  $\gamma$  noch 1 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugegeben und aufgeköcht. Nach kurzem Zentrifugieren wird mittels Porzellanfilterstäbchen das Aluminat vom Eisenhydroxyd getrennt und in ein Zentrifugengläschen mit rundem Boden übergeführt. Reagensglas und Filterstäbchen werden dann unter Aufwirbeln des Niederschlags noch zweimal mit je 1 cm<sup>3</sup> heißem Wasser nachgewaschen, wobei des langsamen Filtrierens wegen das Reagensgläschen in ein Becherglas mit heißem Wasser gestellt wird.

**C. Fällung des Aluminiums.**

Das Volumen von Al-Lösung + Waschwasser beträgt etwa 3–4 cm<sup>3</sup>. Man säuert mit genau 2 Tropfen Eisessig schwach an und setzt 0,6 cm<sup>3</sup> gesättigte Natriumacetatlösung und 0,5–1 cm<sup>3</sup> des Oxychinolin-Fällungsreagens zu. Al-Mengen über 50  $\gamma$  fallen schnell aus, kleinere Mengen erst beim Stehen über Nacht. Die Fällungsröhrchen werden nur etwa  $\frac{1}{2}$  h in 70° warmes Wasser gestellt, darauf mit einem Filterstäbchen B 2 die

Mutterlauge abgesaugt und dreimal mit je 1 cm<sup>3</sup> heißem Wasser unter Aufwirbeln des Niederschlags und Abspülen der Glaswandung nachgewaschen.

**D. Anfärben des Niederschlags.**

Das Filterröhrchen wird unter Belassen im Fällungsgläschen von der Saugleitung getrennt und der Niederschlag mit 2 cm<sup>3</sup> Alkohol-Salzsäure-Mischung übergossen. Man erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Niederschlags in heißem Wasser, saugt die Oxychinolinlösung durch das Filterstäbchen in ein 50-cm<sup>3</sup>-Kölbchen und wäscht dreimal mit Wasser nach. Bei Niederschlägen, die schätzungsweise mehr als 50  $\gamma$  Al entsprechen, wird ein entsprechender Anteil der Lösung in ein 50-cm<sup>3</sup>-Kölbchen gegeben. Nun werden je 1 cm<sup>3</sup> Sulfanilsäure- und Nitritlösung zugegeben und nach 10 min mit 10 cm<sup>3</sup> 2 n NaOH alkalisch gemacht. Nach Auffüllen auf 50 cm<sup>3</sup> wird nach weiteren 10 min gegen eine Standard-Oxychinolinlösung, die wie oben angefärbt wurde, colorimetriert.

Bei Absolutmessungen ist ein Grünfilter mit dem Schwerpunkt bei 531 m $\mu$  am geeignetsten.

Berechnung: Gemessene Extinktion  $k \times 17,86 = \gamma$  Al in 50 cm<sup>3</sup> Farblösung.

**Literatur.**

1. Hahn u. Vieweg, Ztschr. analyt. Chem. 71, 122 [1927].
2. Hahn u. Hartleb, ebenda 71, 225 [1927].
3. Berg, ebenda 71, 369 [1927].
4. Berg, ebenda 76, 197 [1929].
5. Lehmann, Arch. Hyg. Bakteriologie. 102, 349 [1929]; 106, 309 [1931].
6. Ráy u. Challopadhya, Ztschr. analyt. Chem. 78, 133 [1929].
7. Pryadavanjan Ráy, ebenda 86, 13 [1931]. [A. 100.]

**VERSAMMLUNGSBERICHTE****Tagung des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker (I.V.L.I.C.) und der International Society of Leather Trades Chemists (I. S. L. T. C.)**

vom 18. bis 21. September 1933 in Amsterdam.

Vorsitzender: Herr J. L. van Gijn, Lochem.

**I. Beschlüsse der internationalen Analysenkommissionen.**

1. Kommission für quantitative Gerbstoffanalyse. (Berichterstatler Prof. Dr. E. Stiasny, Darmstadt, und Dr. G. Parker, London.) Für die Bestimmung des Unlöslichen sind wie bisher die Kerzenmethode und die Rießmethode nebeneinander zugelassen. Für die Nichtgerbstoffbestimmung nach der offiziellen Schüttelmethode ist nur frisch chromiertes Hautpulver gestattet.

2. Kommission für qualitative Gerbstoffanalyse (Berichterstatler Dr. H. Herfeld, Freiberg [Sa.], in Vertretung von Herrn Prof. Dr. O. Gerngroß, Ankara.) Die Frage des Nachweises von Sulfocelluloseablauge in pflanzlichen Gerbstoffauszügen ist auf Grund der bisherigen Kommissionsarbeiten geklärt. In der nächsten Periode sollen die einzelnen qualitativen Gerbstoffreaktionen und die Methoden der pH-Messung in pflanzlichen Gerbstoffauszügen einer systematischen Untersuchung unterzogen werden.

3. Kommission für Hautpulver (Berichterstatler Priv.-Doz. Dr. F. Stather, Freiberg [Sa.]). Keine Beschlüsse.

4. Kommission für die Musterziehung bei der Gerbstoffanalyse (Berichterstatler Dr. F. Müller, Karlsruhe). Keine neuen Beschlüsse.

5. Gerbstoffkommission (Berichterstatler Dr. W. Vogel, Freiberg [Sa.]). Mit dem Namen der Gerbstoffpflanzen dürfen nur die reinen Auszüge bezeichnet werden. Bei Gemischen muß dies aus der Bezeichnung völlig eindeutig hervorgehen, und auch evtl. gewählte Phantasienamen dürfen nicht zu Irreführungen Anlaß geben. — Vorschläge zur Änderung der Analysenvorschriften für Sulfocelluloseablauge wurden abgelehnt.

6. Beizkommission (Berichterstatler Priv.-Doz. Dr. A. Kuntzel, Darmstadt). In der nächsten Periode sollen die vorhandenen Beizwert-Bestimmungsmethoden kommissionell geprüft und die erhaltenen Befunde kritisch miteinander verglichen werden.

7. Kommission für Öl- und Fettuntersuchung (Berichterstatler Dr. H. Gnam, Stuttgart). Bei der Untersuchung sulfonierter Öle sind für den Geltungsbereich des I.V.L.I.C. die entsprechenden Witzoffbestimmungen mit einigen Abänderungen als provisorische Einheitsmethode für die technische Untersuchung spaltbarer sulfonierter Öle mit Geltung vom 1. 10. 1933 angenommen worden. Das Gebiet soll weiter kommissionell bearbeitet werden, um zu endgültigen Vorschriften zu gelangen.

8. Kommission für Lederanalyse (Berichterstatler Dr. L. Jablonski, Berlin). Die auswaschbaren Stoffe können kalt bei 18° oder warm bei 45° bestimmt werden. Für den Bereich des I.V.L.I.C. darf als „Auswaschverlust“ nur das Ergebnis bei warmer Extraktion bezeichnet werden. Es sind genaue Bestimmungen für den Zerkleinerungsgrad des Leders, Ansatzmenge und Dauer der Auslaugung, Apparate usw. festgelegt worden. Zur Bestimmung der freien Säure im Leder ist für den I.V.L.I.C. die Methode von Innes und Kubelka unter Verwendung der Chinhydron-elektrode unter genau festgesetzten Bedingungen als offiziell erklärt worden.

9. Kommission für Häuteschäden und Häutekonservierung (Berichterstatler Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden, und Dr. A. Gansser, Basel). Es wurde über die Arbeiten auf dem Gebiete der Häutesalzung und der hierbei zweckmäßigen Vergällungsmittel für Kochsalz, über Hautfehler und über die bisherigen Erfolge bei der Bekämpfung der Dasselfliege in ausführlichen Referaten berichtet. Die Arbeiten sollen in der nächsten Periode fortgesetzt werden.

**II. Vorträge.**

Prof. Dr. H. R. Kruyt, Utrecht: „Die Kolloidchemie von Kollagen, Leim und Gelatine.“

Das Wesen des Kollagens ist deshalb so außerordentlich schwierig zu erfassen, weil Kollagen nicht kristallisiert und in