

## Analytisch-technische Untersuchungen

Kritische Untersuchung über die Möglichkeiten der Bestimmung  
kleinster Mengen Eisen in Kieselsäuren unter besonderer Berücksichtigung  
der quantitativen Spektralanalyse. (Auszug).<sup>1)</sup>

Von HEINZ SCHLEGEL, Berlin.

(Eingeg. 12. Juni 1936.)

Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osram-Konzern.

Die Durchlässigkeit eines Glases für ultraviolette Strahlen ist abhängig unter anderem von seinem Gehalt an Ferrioxyd, da dieses, auch wenn es nur in Spuren zugegen ist, die kurzweligen ultravioletten Strahlen unter 3000 Å beim Durchgang durch das Glas praktisch ganz absorbiert. Die eigens für die UV-Durchlässigkeit hergestellten Gläser, z. B. „Uviol“-Gläser, zeigen nach einer gewissen Belichtungsdauer eine deutliche Verschlechterung ihrer Eigenschaften, die wahrscheinlich auf der Oxydation von  $\text{FeO}$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beruht. Eisenoxyd ist nun bereits in den Rohmaterialien als Verunreinigung enthalten. Es liegt daher das Bedürfnis nach Analysenmethoden vor, welche die in Betracht kommenden Eisenmengen hierin mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen gestatten.

Von Bedeutung ist dabei die Möglichkeit, die Rohmaterialien der Glasbereitung vor und nach der Reinigung schnell auf ihren Reinheitsgrad hin überprüfen zu können. Immer mehr und mehr hat sich gerade bei Schnellprüfungen die Spektralanalyse durchgesetzt, mit der auch die vorliegende Aufgabe zu lösen versucht wurde. Zur Untersuchung gelangten verschiedene Siliciumdioxydpräparate, sowie gepulverte Klarquarzrohre mit Gehalten von etwa 0,5—15 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je kg  $\text{SiO}_2$ . Als Vergleich für die Richtigkeit der hierbei erhaltenen Werte dienten colorimetrische Bestimmungen mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl. In gleicher Weise wurden sämtliche Reagenzien geprüft.

## Die chemische Aufbereitung.

Sowohl bei den colorimetrischen als auch bei den spektralanalytischen Untersuchungen war eine chemische Aufbereitung und gleichzeitige Anreicherung notwendig.

Die auf Eisen zu untersuchenden Proben wurden mit je 30—50 cm<sup>3</sup> Flußsäure „z. A.“ von Schering-Kahlbaum und je 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure in Platinschalen auf dem Wasserbade abgeraucht und die Schalen nach dem Vertreiben der Schwefelsäure nur bis zur schwachen Rotglut erhitzt, um das Eisen nicht in eine schwer lösliche Form überzuführen.

Die Aufbereitung gestattet, die Analyse als Lösung auf die als Elektroden dienenden Spektralkohlen zu bringen. Dies ist wesentlich, da die pulverisierte Kieselsäure in der Funkenentladung verspritzt.

Die zur Entfernung von  $\text{SiO}_2$  benutzten Flußsäuren, aufbewahrt in lange gebrauchten Guttaperchaflaschen, waren mehr oder weniger eisenhaltig (etwa 70—450 γ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /kg  $\text{H}_2\text{F}_2$ ). Es mußte daher vor ihrem Gebrauch unter den einzelnen Posten eine sorgfältige Auswahl durch vorherige Prüfung getroffen werden, um nur Säuren mit einem Eisenhöchstgehalt von ungefähr 100 γ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je kg zu verwenden. Die Schwefelsäure enthielt etwa 160 γ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /kg. Da aber für jeden Ansatz nur 5 cm<sup>3</sup> (= 0,8 γ

<sup>1)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 22“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 8 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 31. Juli 1936 Sonderpreis von RM. 2,00 statt RM. 2,50. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) verwendet wurden, so vergrößerte sich der eingebrachte Eisengehalt hierdurch nur wenig. Beide Eisengehalte wurden als Blindwerte in Rechnung gesetzt.

## Die spektralanalytische Bestimmung.

Leitend bei der Wahl der Spektralerregung war der Gedanke, mit möglichst geringen Stoffmengen zu arbeiten, denn nur bei Ansätzen von höchstens einigen Gramm Kieselsäure konnte der zur Vorbereitung der Eisenbestimmung notwendige Aufschluß mit Schwefel-Fluß-Säure in der in der Technik erwünschten kurzen Zeit durchgeführt werden. Es wurde daher die Arbeitsweise mit dem kondensierten Funken gewählt, da gerade hiermit auch kleinste Spuren bei kurzer Belichtungszeit noch deutlich zu erfassen sind. Als Elektroden dienten nach der Vorschrift von Heyne<sup>2)</sup> gereinigte Spektralkohlen<sup>3)</sup> von Siemens-Plania.

Gerlach und Schweizer<sup>4)</sup> vergleichen Linien der zu untersuchenden Substanz mit intensitätsgleichen Linien einer Grundsubstanz, in der der betreffende Stoff als Verunreinigung oder Legierungsbestandteil vorhanden ist. Nach der chemischen Beseitigung der Kieselsäure besteht ein solcher Grundstoff nicht mehr und mußte daher für den Vergleich mit Fe künstlich zugesetzt werden. Als geeignet erwies sich ein Gemisch von Kobalt- und Nickelsulfat<sup>5)</sup> im Verhältnis von Co:Ni = 2:1.

Als Eichlösungen dienten Mischungen einer fertigen Vorratslösung von Kobalt- und Nickelsulfat mit einem für alle Aufnahmen gleichbleibenden Gehalt von 500 γ Co und 250 γ Ni in 0,2 cm<sup>3</sup> mit Eisenlösungen in abgestuften Konzentrationen.

Die Methode: In der vorliegenden Untersuchung wurden die photographischen Platten durch Aufnahmen mehrerer Eichlösungen mit bekannten Fe-Konzentrationen geeicht. Hierzu war nur eine einzige Bezugslinie G der Grundsubstanz erforderlich, auf welche die Linie Z der Analysensubstanz bezogen wurde. Linearität zwischen  $\log I$  und  $\log c$  ist dabei insofern nicht notwendig, als man durch die größere Zahl der Eichaufnahmen — es genügten zur Eichung der Platte drei — den funktionellen Zusammenhang zwischen der Schwärzung und dem Logarithmus der Konzentration,  $S = f(\log c)$ , erhält. Die Eichaufnahmen sind also als Schwärzungsmarken zu betrachten.

Wegen der größeren Meßgenauigkeit empfahl es sich, möglichst in der Nähe der Schwärzungsgleichheit zwischen Z und G zu arbeiten, was durch die Wahl der Einwaage leicht erreicht werden konnte. Ein Konzentrationsintervall von 1:4 wurde daher nicht überschritten. Auf dieser Grundlage war schließlich die Durchführung der quantitativen Analyse möglich.

Bei einem Gehalt von 0,5 γ Fe in der für eine Aufnahme verwendeten Flüssigkeitsmenge von 0,02 cm<sup>3</sup> waren die mit einem objektiven Mikrophotometer gemessenen

<sup>2)</sup> G. Heyne, diese Ztschr. 45, 612 [1932].

<sup>3)</sup> Verunreinigungen und Fehlerquellen siehe Original.

<sup>4)</sup> W. Gerlach u. E. Schweizer: Die chemische Emissionspektralanalyse. Grundlage und Methoden, I. Teil.

<sup>5)</sup> Durch Zusatz von Ni hat man die Möglichkeit, in gleicher Weise wie Fe auch Ti zu bestimmen.

Linien  $\lambda$  Co 2714,55 und  $\lambda$  Fe 2739,60 nahezu intensitäts gleich. (Co : Fe = 1:1,05.) Die Verhältnisse der Galvanometerausschläge des gleichen Linienpaars bei Konzentrationen von 0,25 und 1,0  $\gamma$  Fe in je  $0,02 \text{ cm}^3$  entfernten sich nicht weit von der Schwärzungsgleichheit (1:0,86 und 1:1,39). Dieser Intensitätsbereich entspricht einem empirisch gefundenen Konzentrationsintervall, innerhalb dessen man mit einer für die Zwecke der Untersuchung tragbaren Fehlergröße auch alle Zwischenwerte bestimmen kann.

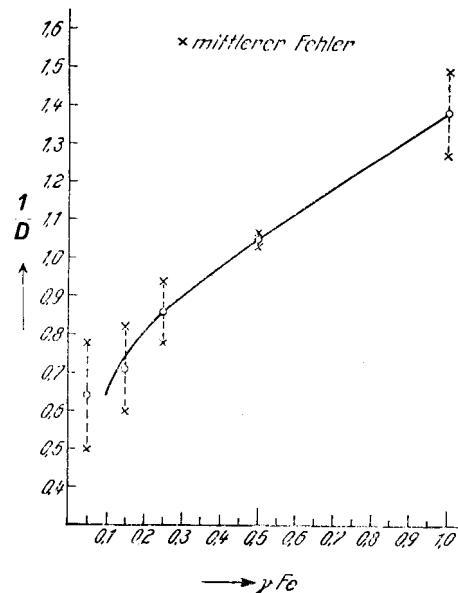


Abb. 1. Eichkurve mit UV-Bestrahlung.

aber in dem Konzentrationsbereich von 0,25  $\gamma$  bis 1,0  $\gamma$  Fe bewegt. Hierzu kann eine Voranalyse notwendig sein, von der man zur Erhöhung der Meßgenauigkeit mehrere Aufnahmen macht. Die Einwaagen der im Verlauf der vorliegenden Arbeit untersuchten Kieselsäuren lagen zwischen 1 und 5 g.

### Die Durchführung der Analyse.

Der nach Vertreiben der Schwefelsäure in den Platschalen verbleibende Rückstand wurde mit  $0,2 \text{ cm}^3$  HCl „z. A.“, deren geringfügiger Eisengehalt in den Blindwert mit einbezogen war, und mit  $0,2 \text{ cm}^3$  der als Grundsubstanz dienenden Kobalt-Nickelsulfat-Lösung versetzt. Hierzu wurden für jede Aufnahme  $0,02 \text{ cm}^3$  mit Hilfe einer ge eichten Capillare auf die durch Abfunken erhitzten Kohlen gebracht. Durch die schnelle Verdampfung war eine fraktionierte Kristallisation der Lösung auf der Kohle unmöglich. Je 3 Eichaufnahmen am Anfang und am Schluß der Platte mit 0,25, 0,5 und 1,0  $\gamma$  Fe dienten zur Kontrolle der Leuchtbefindungen. Damit entfiel deren gesonderte Überwachung durch ein Fixierungspaar. Durch Bestrahlen der Funkenstrecke mit einer stark UV strahlenden Queck-

silberhochdruckleuchte konnte für die Konzentrationen 0,25 und 0,5  $\gamma$  Fe eine größere Gleichmäßigkeit erzielt werden.

Die colorimetrische Bestimmung des Eisens<sup>6)</sup> erfolgte im wesentlichen nach der Methode von Feigl<sup>7)</sup> mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl in einem Colorimeter nach Duboscq. Der Eisengehalt einiger Kieselsäuren war bereits im Osram-Werk A, im Laboratorium von Dr. Düsing, mit Rhodankali bestimmt. Die liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten Ergebnisse boten eine weitere Stütze für die Richtigkeit der spektralanalytischen Bestimmung.

Im folgenden seien die Ergebnisse einiger Analysen mitgeteilt:

	Spektralanalyse	$\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl	KSCN
SiO <sub>2</sub> II:	0,0005 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0005 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0006 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mittel aus:	2	4	5 Aufschlüssen
SiO <sub>2</sub> III:	0,0009 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0015 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0009 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mittel aus:	4	4	4 Aufschlüssen
SiO <sub>2</sub> IV:	0,0005 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0007 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0005 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mittel aus:	3	4	2 Aufschlüssen

Der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen bewegt sich zwischen 2 und 8 %. Eine ausführliche Fehlerdiskussion ist in der Originalarbeit nachzulesen.

Der spektralanalytischen und der colorimetrischen Methode ist der Nachteil gemeinsam, daß zur Vorbereitung der Analyse eisenhaltige Reagenzien benutzt werden müssen, deren Eisengehalte bis zu 50 % der Gesamteisenkonzentration ausmachen. Trotzdem erwiesen sich beide Verfahren als brauchbar.

Gegenüber dem bekannten spektralanalytischen Verfahren hat die hier entwickelte Methode folgende Vorteile:

Es braucht nur ein einziges homologes Paar gemessen zu werden, das in drei verschiedenen Konzentrationen von Eisen die Schwärzungsmarken liefert. Gleichzeitig dient es zur Kontrolle der Leuchtbefindungen. Die gesonderte Überwachung durch ein Fixierungspaar ist nicht nötig.

Die oben beschriebene Methode hat folgende Nachteile:

Da die Meßgenauigkeit mit der Entfernung von der Schwärzungsgleichheit abnimmt, empfiehlt es sich, nur in einem Konzentrationsintervall von 1:4 zu arbeiten (0,25  $\gamma$  bis 1,0  $\gamma$  Fe). Hierzu ist eine Voranalyse zur Einstellung der Einwaage, bei technischen Serienanalysen allerdings nur einmal, erforderlich.

Die Arbeit wurde in den Jahren 1933—1935 auf Anregung der Herren Prof. Pirani und Dr. Heyne in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung angefertigt. Den Herren Prof. Pirani, Dr. Heyne und Dr. Rompe möchte ich auch an dieser Stelle für die stete Förderung und das rege Interesse an dem Fortschritt der Untersuchungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[A. 62.]

<sup>6)</sup> Ausführliche Tabellen der wichtigsten Mikroreaktionen auf Fe mit Empfindlichkeitsangaben in der Originalarbeit.

<sup>7)</sup> Z. analyt. Chem. 90, 199 [1932]; Chem. Ztbl. 1933, I, 819.

## Ein refraktometrisches Schnellverfahren zur Fettsäurenbestimmung in Seifen und Waschpulvern.

Von Priv.-Doz. Dr. WOLFGANG LEITHE und HANS JOACHIM HEINZ.  
Mitteilung aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

(Eingeg. 5. Juni 1936.)

Kürzlich wurden refraktometrische Schnell-Fettbestimmungen in verschiedenen Stoffen (Käse, Ölsaaten, Milchdauerwaren)<sup>1)</sup> beschrieben, bei denen das auf geeignete Weise in Freiheit gesetzte Fett in Bromnaphthalin gelöst und auf Grund der hierbei beobachteten Abnahme des Lichtbrechungsvermögens der Fettgehalt rasch und genau festgestellt wird. Bromnaphthalin erleidet infolge

seiner hohen Refraktion schon bei kleinen Fettmengen eine so starke Abnahme seiner Lichtbrechung, daß zur Messung die Genauigkeit des handlichen Abbe-Refraktometers ausreichend ist.

Im vorliegenden beschreiben wir Versuche, diese Erfahrungen auf die mengenmäßige Bestimmung der Fettsäuren in Seifen und Waschmitteln, einer wichtigen Bewertungsgrundlage dieser Stoffe, zu übertragen. Es ließ sich ein Verfahren ausarbeiten, das auf höchst einfache

<sup>1)</sup> W. Leithe, Z. Unters. Lebensmittel 70, 91 [1935], 71, 33, 245 [1936]; vgl. a. diese Ztschr. 47, 734 [1934], 48, 414 [1935].