

nur erwünscht, sondern schlechthin unentbehrlich. Keine der vorhandenen chemischen oder physikalischen Methoden ist bisher imstande gewesen, etwa in das Gebiet der Metallketone oder der Diradikale erfolgreich einzudringen. Man kann sagen, daß mit Hilfe der magnetischen Methode der sichere Nachweis der Radikalnatur einer Verbindung überhaupt erst erbracht werden kann.

In der Frage der Formulierungsmöglichkeit organischer Verbindungen sowie nach der Art und dem Wesen des Bindungszustandes des Kohlenstoffs berühren sich die Versuchsergebnisse eng mit den Vorstellungen der neueren Quantenphysik. Andererseits dürfte die magnetochemische Untersuchung von Naturstoffen gegebenenfalls auch für die Biochemie nicht ohne Wert sein.

Als *Pascal* in den Jahren 1908—1914 seine magnetischen Untersuchungen organischer Verbindungen begann, war im Verhältnis zu dem heutigen Stand der organischen Chemie eine große Reihe interessanter und wichtiger Stoffe noch unerforscht. Ferner waren die theoretischen Vorstellungen über Zusammenhänge von Konstitution und magnetischem Verhalten noch zu wenig entwickelt, als daß ein erfolgreicher Ausbau dieses Arbeitsgebietes möglich gewesen wäre. Mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse ist nun das Arbeitsgebiet der Organomagnetochemie, aufbauend auf den von *Pascal* geschaffenen Grundlagen, soweit gefördert worden, daß heute der Magnetismus ein neues, wichtiges Hilfsmittel für die Forschungen des organischen Chemikers geworden ist. [A. 45.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Anwendung colorimetrischer Methoden bei der Analyse von Rohstoffen und Zwischenprodukten für die Al-Gewinnung<sup>1)</sup>

Von Dr. H. GINSBERG, Lautawerk<sup>2)</sup>

Eingeg. 9. Juni 1938

Im folgenden soll über einige weitere praktische Ergebnisse<sup>3)</sup> spektralphotometrischer Colorimetrierungen und ihre Verwendbarkeit in der Analyse einiger Roh- und Hilfsstoffe für die Aluminiumherstellung berichtet werden. Es soll weniger darauf ankommen, ausführliche Analysengänge in ihren einzelnen Etappen aufzuzählen, als vielmehr an einigen treffenden Beispielen zu zeigen, wie wichtig bei jeder Anwendung der Colorimetrie die genaue Festlegung der grundlegenden Verhältnisse ist und ferner, wie sehr man sich hüten soll, diese Methoden kritiklos zu verallgemeinern. Es ist nicht nur die Genauigkeit der Einzelmessung eines photometrischen Abgleichs, sondern es sind auch alle in das Resultat eingehenden Fehler zu berücksichtigen. Hierzu gehört z. B. die Genauigkeit der Meßteilung, die Definition des funktionellen Verlaufs der Schwächungseinrichtung in Übereinstimmung mit der Meßteilung, der mehr oder weniger große tote Gang der Meßeinrichtung, die Konstanz der verwendeten Lichtquellen, eine reflektionsfreie Optik und nicht zuletzt die Genauigkeit, die die vorbereitende analytische Methode insgesamt aufweist. Bei der spektralphotometrischen Methode kommt ferner noch die richtige Wahl des Spektralfilters, Kenntnis dessen Schwerpunktes und Abschätzung bzw. Kenntnis der Größe des Filterfehlers hinzu. Zur Festlegung des Spektralbereiches, in dem gemessen werden soll, ist die Kenntnis der Absorptionskurve über den in Frage kommenden Gesamtspektralbereich erforderlich.

Die Colorimetrie umfaßt bekanntlich das Arbeitsgebiet der analytischen Bestimmung kleiner und kleinster Mengen. Da mit steigender Anforderung an den Reinheitsgrad der technischen Endprodukte auch in dieser Beziehung die Anforderungen an die Rohstoffe steigen, gewinnt die Colorimetrie in neuerer Zeit auch in den Industrielabatorien mehr und mehr an Verbreitung.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Fachgruppe für Analyt. Chemie u. Mikrochemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

<sup>2)</sup> Die dieser Arbeit zugrunde liegenden umfangreichen Messungen wurden mit großer Sorgfalt von Fräulein Lieselotte Roelen, Lautawerk, durchgeführt.

<sup>3)</sup> Vgl. letzte Mitteilung: H. Ginsberg, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16, 1107 [1937].

#### I.

In den Tonerden, wie sie als Ausgangsprodukt für die technische Aluminiumherstellung Verwendung finden, kommen als Verunreinigungen neben Kieselsäure und Eisenoxyd Verbindungen des Titans, Chroms und Vanadins vor. Diese Stoffe werden bei der Schmelzflußelektrolyse praktisch quantitativ reduziert und gelangen somit ins Metall. Die Verunreinigungen an Titan, Chrom und Vanadin sind zwar, grundsätzlich verglichen mit den Verunreinigungen an Kieselsäure und Eisen, von verhältnismäßig geringer Bedeutung. Dennoch müssen sie von Fall zu Fall bestimmt werden. Sie sind bei gleichem Tonerdeverfahren bezüglich ihrer absoluten Menge wie auch im Verhältnis zueinander ziemlich konstant. Alle drei Stoffe liegen i. allg. nur in wenigen tausendstel und zehntausendstel Prozenten vor und geben, wie bekannt, mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung bzw. Chrom in alkalischer Lösung als Chromat sehr stabile Farbverbindungen, die, wie früher nachgewiesen<sup>4)</sup>, durchaus für die Anwendung der Colorimetrie geeignet sind.

Bisher wurden die erwähnten drei Bestandteile bei der Tonerdeanalyse nacheinander bestimmt. Titan wurde durch Ausfällen am besten zugleich mit Eisen in Form der Hydroxyde abgetrennt und Chrom und Vanadin in Teilen des Filtrates bestimmt.

Da nun Chrom in sehr vielen Tonerden nur in wenigen zehntausendstel Prozenten enthalten ist, Titan und Vanadin hingegen in tausendstel Prozenten, außerdem die Chromverbindungen nicht so vollständig wie die Titan- und Vanadinverbindungen bei der Elektrolyse reduziert werden, besteht in dieser Gruppe der verunreinigenden Bestandteile wieder ein bevorzugtes Interesse zum Erfassen der Titan- und Vanadingehalte.

Es wurde bereits von anderer Seite<sup>5)</sup> der Vorschlag gemacht, Titan und Vanadin in Stählen in einer Lösung gleichzeitig und nebeneinander durch eine Doppelmessung in verschiedenen Spektralgebieten zu bestimmen. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt mit Hilfe hierzu auf-

<sup>4)</sup> H. Pinal, diese Ztschr. 50, 115 [1937].

gestellter Diagramme. Bei der Bestimmung der Gehalte an Titan und Vanadinverbindungen in Tonerden kann man noch eine weitere Vereinfachung treffen, indem man den farbschwächen Einfluß (vgl. <sup>4)</sup>) der Phosphorsäure auf die Titanfärbung ausnutzt. Die Berechtigung zu einem derartigen Vorgehen war erst nach Aufstellen der entsprechenden Absorptionskurven gegeben, wobei das Zeiss'sche *Pulfrich*-Photometer verwendet wurde.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß die Absorptionskurve des Titans durch Zusatz von  $10 \text{ cm}^3$  Phosphorsäure auf  $100 \text{ cm}^3$  Lösung entsprechend einer maximalen Einwaage von 2 g Tonerde (vgl. weiter unten) in ihrem Verlauf derart geschwächt wird, daß in dem Spektralbereich des Quecksilberfilters  $5780 \text{ Å}$  die Absorption praktisch Null ist. Die Vanadinkurve zeigt in ihrem anfänglichen Verlauf eine zusätzliche Extinktion, die direkt proportional derjenigen der zugesetzten Phosphorsäuremenge ist und sich infolgedessen rein additiv auswirkt. Da die Extinktion der Phosphorsäure in dem Spektralgebiet größerer Wellenlängen stark abklingt, ist der weitere Verlauf der Vanadinkurve un-

lässigt werden darf! Abb. 2 und 3 zeigen die für die Durchführung der Analyse erforderlichen Eichkurven.

Die Kurve der Abb. 4 wurde aufgestellt, um die untere Meßgrenze für die durch Phosphorsäure geschwächten Titaneichlösungen im Spektralbereich  $5780 \text{ Å}$  festzulegen. Aus der Abbildung geht hervor, daß keine vollständige Auslöschung der Farbe durch Phosphorsäure bewirkt wird, die Extinktion aber bis zu einem Gehalt von  $1,5 \text{ mg TiO}_2$  pro  $100 \text{ cm}^3$  vernachlässigt werden kann.

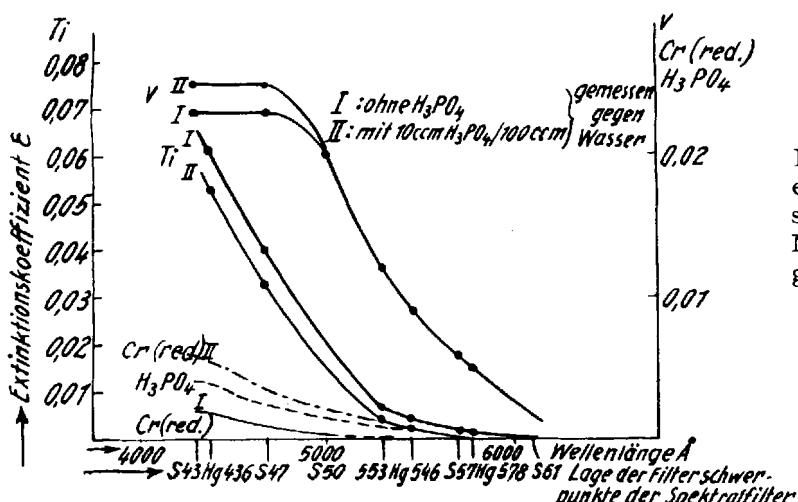


Abb. 1. Extinktionskurven (Parbkurven) für Titan- u. Vanadin-Farblösungen.

beeinflußt. Im Spektralgebiet des Farbfilters  $5780 \text{ Å}$  besteht noch eine einwandfrei meßbare Absorption. Man kann also in diesem letzteren Spektralgebiet, zumal hier das Auge eine höhere Empfindlichkeit aufweist, Vanadin neben Titan direkt bestimmen. Der in diesem Gebiet gefundene Wert wird mit Hilfe einfacher Eichkurven, wie sie üblicherweise bei der Colorimetrie aufgestellt werden, auf das Spektralgebiet des Filters  $4360 \text{ Å}$  übertragen und von der in diesem Gebiet erhaltenen Gesamtextinktion in Abzug gebracht. Die Differenz entspricht dem Titangehalt. Der Analysengang ist damit denkbar einfach geworden. In einem Teil der Aufschlußlösung, in der das Eisen bestimmt wird, lassen sich nunmehr im gleichen Arbeitsgang die Gehalte an Titan und Vanadin ebenfalls auffinden.

Auf Abb. 1 sind gestrichelt noch die Absorptionskurven für Chrom(III)-salz und Phosphorsäure eingetragen. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß eine gegenseitige Beeinflussung nicht stattfindet. Die entsprechenden Extinktionen wirken sich also rein additiv aus und lassen sich durch Verwendung entsprechender Blindlösungen ausschalten. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das farblose Chrom(III)-salz in dem violetten Spektralgebiet eine meßbare Extinktion aufweist und daher bei höheren Gehalten nicht vernach-

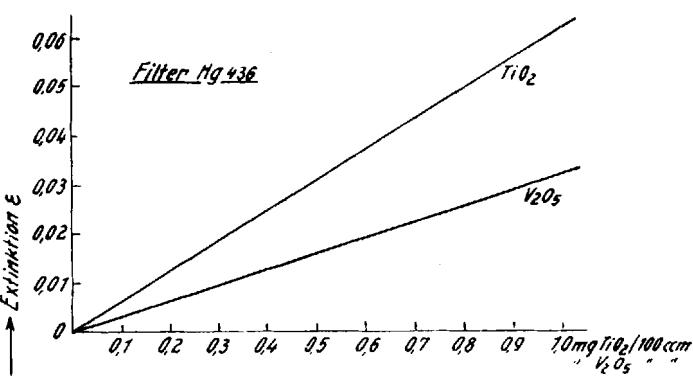


Abb. 2.  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Eichkurven.

Die Festlegung der unteren Meßgrenze ist durch die Forderung gegeben, daß der Meßwert im Grenzgebiet nur einen Maximalfehler von  $\pm 10\%$  aufweisen darf. Dies setzt voraus, daß die Absolutextinktion der durchgeföhrten Messungen im violetten Spektralgebiet den Wert 0,05, im gelben Gebiet den Wert 0,01 nicht unterschreiten darf<sup>5)</sup>.

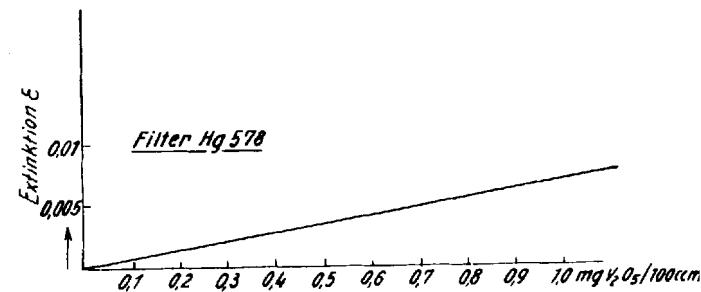


Abb. 3.  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Eichkurve.

Die Schichtlänge der anzuwendenden Flüssigkeit wurde auf  $25 \text{ cm}$  beschränkt. Nur in Ausnahmefällen soll sie  $50 \text{ cm}$  betragen. Maßgebend für diese zunächst willkürlich erscheinenden Festlegungen war die Überlegung, daß es sich in allen hier zu behandelnden Fällen noch um technische Analysen handelt, die in engster Zusammenarbeit zwischen

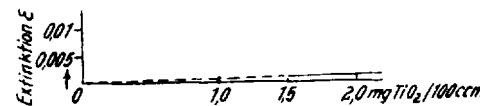


Abb. 4. Kurve zum Festlegen der unteren Meßgrenzen für Ti-Farblösungen im Spektralbereich des Filters 578.

Betrieb und Laboratorium in kürzester Zeit durchgeführt werden müssen. Als tragbar für den Betrieb ist dabei anzusehen, daß der Betrieb von der Probe, die er morgens bei Beginn der Tagesschicht dem Laboratorium aushändigt, spätestens am Schichtende, also nach etwa 9 h, den gewünschten Wert erhalten muß.

<sup>4)</sup> H. Ginsberg, Z. anorg. allg. Chem. 226, 61 [1935].

<sup>5)</sup> Vgl. H. Ginsberg, Z. anorg. allg. Chem. 228, 62 [1935].

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich eine Maximaleinwaage für die zu untersuchende Tonerde von 2 g je 100 cm<sup>3</sup> Aufschlußlösung. Die daraus folgenden Grenzkonzentrationen<sup>6)</sup> betragen für TiO<sub>2</sub> im violetten Spektralbereich 0,03 mg, für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,06 und für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Spektralgebiet 5780 Å 0,06 mg/100 cm<sup>3</sup> und 0,03 mg/100 cm<sup>3</sup> bei einer Schichtlänge von 50 cm. Diese Werte entsprechen, bezogen auf die Einwaage in Prozentgehalten, 0,0015%, 0,003%, 0,0015%. Als obere Grenze gilt für die hier interessierenden Verunreinigungen ein Gehalt von etwa 0,1%. Aus diesen Angaben geht hervor, daß zwar der Anwendungsbereich dieser Doppelbestimmung verhältnismäßig eng begrenzt ist. Er genügt aber der Praxis, soweit es sich um Tonerden handelt, die nach dem bekannten alkalischen Verfahren hergestellt sind. Vorzugsweise ist diese Methode aber anwendbar bei Tonerden, die nach dem sauren Aufschlußverfahren gewonnen werden und im allgemeinen an diesen verunreinigenden Bestandteilen höhere Gehalte aufweisen.

Tabelle 1 zeigt einige praktische Analysenergebnisse.

Tabelle 1.  
Titan- und Vanadinbestimmung nebeneinander.

| Lfd.<br>Nr. | Angewandt              |      |     | Extinktionen<br>berechnet für s = 1 cm *) |  |  | Gefunden**)            |                               |
|-------------|------------------------|------|-----|---|--|--|------------------------|-------------------------------|
|             |                        |      |     | TiO <sub>2</sub>                          | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                | TiO <sub>2</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub>       | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|             | mg/100 cm <sup>3</sup> |      |     | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Hg 578)    | TiO <sub>2</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(Hg 436) | als Differenz<br>TiO <sub>2</sub> (Hg 436)       | mg/100 cm <sup>3</sup> |                               |
| 1           | 0,5                    | 0,20 | —   | 0,0015                                    | 0,037  | 0,031  | 0,50                   | 0,20                          |
| 2           | 0,3                    | 0,05 | —   | 0,0005                                    | 0,0195   | 0,018  | 0,29                   | 0,05                          |
| 3           | 0,3                    | 0,10 | —   | 0,0007                                    | 0,0218   | 0,0188   | 0,30                   | 0,10                          |
| 4           | 0,3                    | 0,15 | —   | 0,0011                                    | 0,0225   | 0,017  | 0,28                   | 0,14                          |
| 5           | 0,3                    | 0,20 | —   | 0,0014                                    | 0,027  | 0,0207   | 0,33                   | 0,19 <sub>b</sub>             |
| 6           | 0,3                    | 0,30 | —   | 0,0021                                    | 0,028  | 0,019  | 0,31                   | 0,29                          |
| 7           | 0,3                    | 0,05 | 0,1 | 0,0004                                    | 0,020  | 0,019  | 0,31                   | 0,04 <sub>b</sub>             |
| 8           | 0,3                    | 0,10 | 0,1 | 0,0007                                    | 0,023  | 0,020  | 0,32                   | 0,09 <sub>b</sub>             |
| 9           | 0,3                    | 0,20 | 0,1 | 0,0015                                    | 0,024  | 0,0176   | 0,29                   | 0,20                          |

\*) Tatsächlich gemessen mit s = 25 cm.

\*\*) Mittlere Werte für eine Genauigkeit von ± 10%.

Die Lösungen enthielten neben den angegebenen Gehalten an Titan und Vanadin

20 g KHSO<sub>4</sub>,  
23 cm<sup>3</sup> 30%ige Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung,  
10 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (spez. Gew. 1,7),  
10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1),  
5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
in 100 cm<sup>3</sup>.

Diese Mengen beziehen sich auf die Verhältnisse beim bekannten Bisulfataufschluß der Tonerde. Der Analysengang selbst ist in den erwähnten Literaturstellen<sup>5)</sup> leicht aufzufinden.

## II.

An der Bestimmung kleinerer Aluminiummengen in Wässern oder Korrosionslösungen besteht ein bevorzugtes Interesse. Für einen qualitativen Nachweis gibt es verschiedene brauchbare Vorschläge. Es sei nur erinnert an die Bestimmung mit Morin oder Alizarinsulfonsäure. Letzteres Reagens in Form von alizarinmonosulfonsaurem Natrium ist von Attack<sup>7)</sup> für den quantitativen colorimetrischen Nachweis vorgeschlagen worden. Leider stößt dieser Nachweis auf mancherlei Schwierigkeiten, insbes. wird er durch Eisen stark gestört.

A. P. Mussakin<sup>8)</sup> hat die Methode überarbeitet und versucht, ihren Anwendungsbereich genau festzulegen. Wieweit

\*) D. i. die Verdünnungsgrenze unter den festgelegten Arbeitsbedingungen, ausgedrückt durch das Verhältnis: ein Teil Substanz zu x Teilen Lösungsmittel (cm<sup>3</sup> = g).

7) Attack, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 34, 936 [1915]; Chem. Ztrbl. 1916, I, 176.

8) A. P. Mussakin, Z. analyt. Chem. 105, 351 [1936].

es gelungen ist, die Arbeitsweise praktisch brauchbar zu gestalten, konnten wir noch nicht nachprüfen. Praktische Anwendungsbeispiele fehlen. Auch erwecken die Ausführungen von Mussakin nicht den Eindruck, daß die Alizarinmethode für den praktischen Gebrauch, bei dem es sich um eine einfache, schnell durchzuführende, zuverlässige Methode handeln muß, geeignet erscheint.

E. und K. Naumann<sup>9)</sup> haben, in dem Bestreben, den oben erwähnten Wünschen der Praxis gerecht zu werden, die von Hatfield<sup>10)</sup> ausgearbeitete colorimetrische Methode, nach der Hämatoxylin als Farblackbildner Verwendung findet, aufgegriffen und in neuerer Zeit verschiedentlich darüber berichtet. Auch diese Farblackbildung wird durch Eisen beeinflußt. Es ist zwar den genannten Verfassern gelungen, den Einfluß des Eisens durch Cyankaliumzusatz zurückzudrängen. Leider werden auch für die Hämatoxylinmethode keine Beleganalysen mitgeteilt, sondern es wird im Anschluß an die Vorschläge von Hatfield lediglich eine Farbskala für verschiedene Gehalte an Aluminium aufgestellt.

Bei der Nachprüfung der Hämatoxylinmethode stellte sich heraus, daß wohl die verschiedenen Farbtöne, die in Abhängigkeit von der Konzentration an Aluminium in einem bestimmten pH-Bereich auftreten, ähnlich verlaufende Farbkurven haben, also einheitlich gemessen werden können, daß aber der Hämatoxylinfarblack in sämtlichen Konzentrationsgebieten nicht zeitbeständig und seine Farbintensität nicht konzentrationsproportional ist. Es ist vielmehr so, daß die Absorption mit zunehmender Konzentration sogar abnimmt. Dies geht deutlich aus Tab. 2, 2a und 2b hervor. Tab. 2b zeigt außerdem, daß die bei verschiedenen Ansätzen gefundenen Werte für ein und dieselbe Konzentration Schwankungen unterliegen. Wir fanden weiter, daß diese mit der Konzentration fallende Tendenz in der Farbintensität ganz unregelmäßig und willkürlich verläuft.

Tabelle 2.  
Aluminiumbestimmung mit Hämatoxylin  
in einer Lösung mit unbekanntem Gehalt.

| Lfd.<br>Nr. | Zeit   | 1 cm <sup>3</sup><br>der Lösung | 2 cm <sup>3</sup><br>der Lösung | 3 cm <sup>3</sup><br>der Lösung | 4 cm <sup>3</sup><br>der Lösung |
|-------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1           | sofort | 0,62                            | 0,390                           | 0,375                           | 0,352                           |
| 2           | 1/4 h  | 0,60                            | 0,412                           | 0,368                           | 0,330                           |
| 3           | 1/2 h  | 0,60                            | 0,386                           | 0,340                           | 0,313                           |
| 4           | 1 h    | 0,58                            | 0,360                           | 0,326                           | 0,305                           |
| 5           | 2 h    | 0,50                            | 0,324                           | 0,296                           | 0,266                           |
| 6           | 3 h    | 0,45                            | 0,301                           | 0,276                           | 0,250                           |
| 7           | 4 h    | 0,40                            | —                               | —                               | —                               |

Tabelle 2a.  
Aluminiumbestimmung mit Hämatoxylin.

| Lfd.<br>Nr. | Al<br>mg/100 cm <sup>3</sup> | Extinktion e gemessen | pH-Wert    | Farbe    |      |           |           |
|-------------|------------------------------|-----------------------|------------|----------|------|-----------|-----------|
|             | sofort                       | nach 1/4 h            | nach 1/4 h | nach 1 h |      |           |           |
| 1           | 0,0                          | 1,33                  | 1,23       | 1,13     | 0,96 | 4,5       | goldgelb  |
| 2           | 0,01                         | 1,18                  | 1,10       | 1,02     | 0,88 | 4,5       | gelbbraun |
| 3           | 0,02                         | 1,05                  | 0,94       | 0,84     | 0,67 | 4,5       | gelbbraun |
| 4           | 0,05                         | flockt aus            |            |          | 4,5  | gelbbraun |           |

Tabelle 2b.  
Aluminiumbestimmung mit Hämatoxylin  
Schwankungen der Werte bei verschiedenen Ansätzen.

| Lfd.<br>Nr. | E sofort | E nach 1/4 h | pH  |
|-------------|----------|--------------|-----|
| 1           | 1,04     | 0,87         | 4,5 |
| 2           | 0,70     | 0,61         | 4,5 |
| 3           | 0,92     | 0,80         | 4,5 |
| 4           | 1,18     | 1,02         | 4,5 |

Damit scheidet u. E. die Hämatoxylinmethode für die quantitative Bestimmung kleiner Aluminiummengen vollkommen aus. Auch die Farbstufen, die von Konzentration zu Konzentration auftreten und als Hilfsmittel bei der Auswertung empfohlen werden, sind nach unserem Befund so unsicher, daß sie praktisch nicht verwertbar sind. Sie gehen (vgl. Tab. 2a) mit steigendem Gehalt kontinuierlich von Goldgelb nach Gelbbraun über.

9) E. u. K. Naumann, Chemiker-Ztg. 57, 315 [1933]; Gas- u. Wasserfach 80, 58 [1937]; 81, 164 [1938].

10) Hatfield, Ind. Engng. Chem. 16, 233 [1924].

### III.

Eine der ältesten colorimetrischen Methoden zum **Nachweis von Spuren an Eisenverbindungen** ist bekanntlich die Rhodanmethode. Sie übertrifft an Empfindlichkeit alle bisher maßgeblich zur Anwendung gelangten Methoden um vieles. Die Eisenbestimmung mit Rhodan ist ebenfalls genauestens überprüft, worüber früher berichtet worden ist. Auch hierbei haben sich die spektralphotometrischen Untersuchungen glänzend bewährt. Mit ihrer Hilfe ließen sich zuverlässige Angaben über den stabilisierenden Einfluß verschiedener Zusätze auf die Eisenrhodanfarbe gewinnen. Der

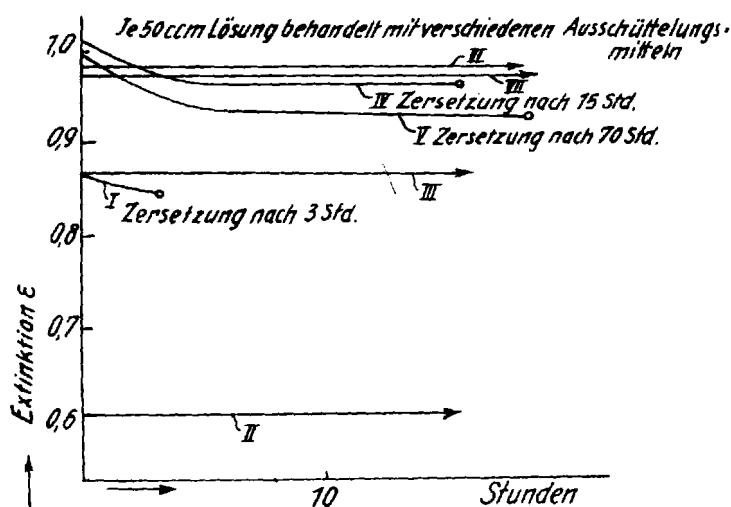


Abb. 5. Extinktions-Zeitkurven für Eisen.

- I ausgeschüttelt mit Äther;
- II ausgeschüttelt mit  $\text{SO}_2$ -Äther;
- III ausgeschüttelt mit Amylalkohol-Äther (5:2);
- IV ausgeschüttelt mit Äthylalkohol-Äther (1:10);
- V ausgeschüttelt mit Äthylalkohol-Äther (1:5);
- VI ausgeschüttelt mit Äthylalkohol-Äther (1:3);
- VII ausgeschüttelt mit Äthylalkohol-Äther bzw.  $\text{SO}_2$ -Äther (nach Analysenvorschrift).

einige Mangel, den diese Methode bisher aufwies, lag in der Unbeständigkeit der Eisenrhodanfarbe. Die Untersuchungen ergaben, daß der einfachste Weg, zu stabilen Farbverhältnissen zu gelangen, der ist, der Analysenlösung Äthylalkohol zuzusetzen und dann mit Äther auszuschütteln. Dies macht Abb. 5 deutlich. Durch den Zusatz der verschiedenen Chemikalien wird nicht nur ein mehr oder weniger stabilisierender Einfluß ausgeübt, sondern auch eine größere oder geringere Verbesserung der Ausbeute und damit der Intensität erreicht, wie aus der Lage der Kurven zur Ordinate hervorgeht. Die Alkohol-Äther-Methode hat auch in der Praxis zu vorzüglichen Ergebnissen geführt und sich damit bewährt.

Nach einem Vorschlag und praktischen Versuchen von G. Holder lassen sich die geringen Mengen teils kolloidal gelösten Eisens in Aluminatlauge auf sehr einfacher Weise colorimetrisch als kolloidales Eisensulfid quantitativ bestimmen. Als Reagens wird hierbei eine 10%ige Natriumsulfidlösung verwandt. Die Methode ist auch auf Aluminiumsalze anwendbar. Wir haben diese Arbeitsweise, die zunächst im Laboratorium bei Betriebsanalysen unter Verwendung einfacher Vergleichszylinder Anwendung fand, systematisch nachgeprüft und sind dabei zu recht interessanten Ergebnissen gekommen.

Bereits 1902 hat L. W. Winkler vorgeschlagen, das Eisen in natürlichen Wässern als kolloidales Eisensulfid

mittels Schwefelaminion colorimetrisch zu bestimmen, u. zw. soll dieser Nachweis empfindlicher sein als der bekannte Nachweis des Eisens als Berlinerblau oder auch mittels Rhodan. Winkler verwendet einen braunen Farbton. Mit Natriumsulfid erhält man blaugrüne Lösungen, die, was Winkler anscheinend nicht erkannt hat, für die Colorimetrie wesentlich geeigneter sind als die braun gefärbten Lösungen. Wenn wir das Referat recht verstehen, so lehnt Winkler die blaugrünen Färbungen als undefinierte Mischtonungen ab. Arbeitet man jedoch nach der von uns vorgeschlagenen Vorschrift, so sind, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, die Färbungen eindeutig bestimmt. Genauere Angaben über den  $\text{pH}$ -Bereich, in dem die blaugrüne bzw. die braune Farbe existenzfähig ist, sollen durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Die Arbeitsweise, angewandt auf Salzlösungen, die etwa 50 mg und weniger  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /l enthalten, ist kurz folgende:

a) Gegeben eine Lösung, die  $\text{Fe}^{++}$  oder  $\text{Fe}^{+++}$  neben  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{NO}_3^-$  enthält und schwach sauer reagiert. Die Menge des Eisens soll möglichst nicht mehr als 50 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /l betragen. 2 bis 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung, so daß die darin enthaltene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Menge 0,3 mg nicht überschreitet, werden mit 5 cm<sup>3</sup> 5%iger Natriumtartratlösung und einigen Tropfen Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nunmehr werden 5 cm<sup>3</sup> 10%ige Natriumsulfidlösung hinzugefügt. Nach einer Wartezeit von 15 min ist die anfänglich braune Farbe in Blaugrün übergegangen. Nunmehr wird auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und sofort oder bei Lösungen mit einem hohen Salzgehalt, wie z. B. nach dem Aufschluß von Tonerde mit Kaliumbisulfat, nach einer halbstündigen Wartezeit colorimetriert. Die Blindlösung enthält dieselben Bestandteile wie die Analysenlösung, jedoch ohne Natriumsulfid. Handelt es sich bei der Analyse um eine Aufschlußlösung, zu deren Herstellung ein nicht ganz eisenfreies Aufschlußmittel verwandt wurde, so muß auch die Blindlösung mit Natriumsulfid angefärbt werden.

b) Gegeben eine eisenhaltige Aluminiumsalzlösung (Alaun, Aluminiumsulfat, Aluminat usw.). 10–20 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Lösung des zu prüfenden Salzes bzw. 2–5 cm<sup>3</sup> der technischen Aluminatlösung werden mit 5 cm<sup>3</sup> Natriumtartrat versetzt, darauf tropfenweise 10–20%ige Natronlauge bzw. verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis das anfänglich gefallene Aluminiumhydroxyd in Lösung geht bzw. noch gerade in Lösung bleibt. Der weitere Analysengang wie unter a).

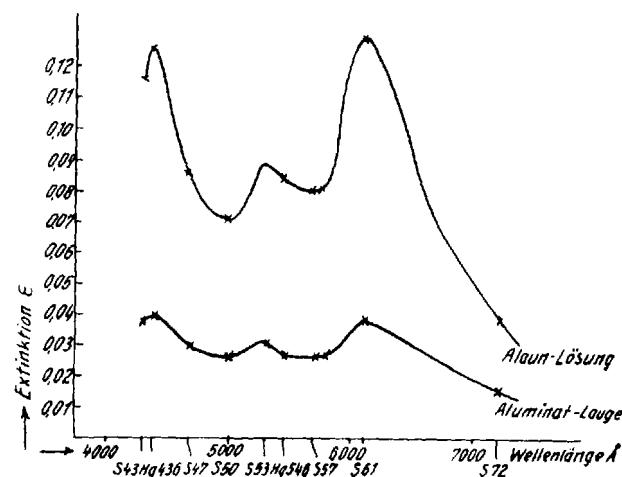


Abb. 6. Farbkurven für blaugrüne Eisensulfidlösungen.

Mit einer Aluminatlösung und einer Alaunlösung wurden zunächst wiederum die Farbkurven aufgestellt (vgl. Abb. 6). Es sind 2 ausgesprochene Maxima vorhanden. Unter Verwendung der daraus für die photometrische Messung sich ergebenden günstigen Spektralbereiche sind die Eichkurven der Abb. 7 aufgestellt. Die Kurven verlaufen unter bestimmten Arbeitsverhältnissen, die durch systematische Versuche festgelegt und bei der Aufstellung

der Arbeitsvorschrift berücksichtigt wurden, völlig geradlinig. Damit sind die Grundlagen für die Colorimetrie sichergestellt. Die Neigung der Eichkurven zeigt, daß eine verhältnismäßig große Meßgenauigkeit erreicht wird. Unter Berücksichtigung der obigen allgemein festgelegten Genauigkeitsbedingungen ergibt sich eine Grenzkonzentration von  $3 \cdot 10^{-3}$  mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 cm<sup>3</sup> oder  $3 \cdot 10^{-2}$  mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l. Winkler gibt einen Meßbereich von 0,4—2 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l an. Bei der Rhodancolorimetrie erreicht man unter denselben Voraussetzungen einen Grenzwert von  $9 \cdot 10^{-3}$  mg/l.

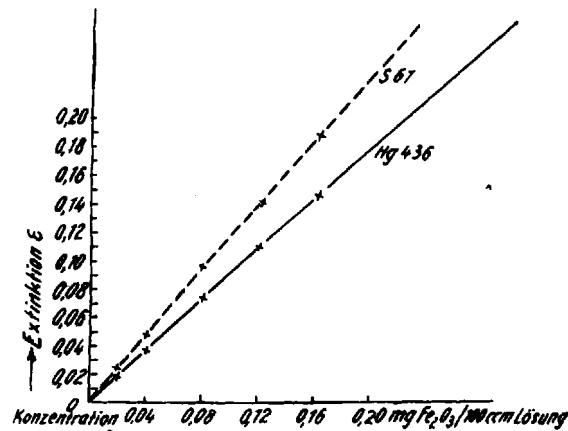


Abb. 7. Eichkurven für Eisencolorimetrie mittels Eisensulfid.

(Vgl. hierzu die vorstehende Arbeitsweise.)

Die Sulfidcolorimetrie des Eisens ist in der praktischen Ausführung der Rhodancolorimetrie überlegen. Sie ist einfacher, weil ein Ausschütteln mit Äther wegfällt. Eine Überführung des Eisens in eine einheitliche Oxydationsstufe ist nicht erforderlich. Man kann also das Reagens sofort hinzugeben und erfaßt einwandfrei das gesamte Eisen.

So einfach und klar die Methode nach der Ausarbeitung erscheinen mag, so darf dabei nicht unerwähnt bleiben, daß auch hier wieder wie bei allen colorimetrischen Arbeiten peinlich genau die festgelegten Arbeitsbedingungen eingehalten werden müssen. Nur mit Hilfe der genauen photometrischen Messungen war es möglich, die Grenzen der Methode festzulegen bzw. in diesem Falle darüber hinaus den Mittelweg zu finden, der es überhaupt erst ermöglichte, die Arbeitsweise exakt anwenden zu können. Der geradlinige Verlauf der Eichkurven wurde erst erreicht, als durch Einführung bestimmter Wartezeiten mittlere Farbtensitäten in den verschiedenen Konzentrationsgebieten angestrebt wurden. Bei den sehr verdünnten Lösungen tritt nämlich nach kurzer Zeit eine hinreichende Konstanz auf, die aber im Laufe einer Stunde eine merkliche Vertiefung erfährt und erst nach weiteren Stunden ihren Höchstwert erreicht. Bei den Lösungen mit höheren Eisenkonzentrationen wird ebenfalls bald nach dem Auffüllen eine genügende Farbkonstanz erreicht, die dann aber im Gegensatz zu den dünnen Lösungen nach  $\frac{1}{2}$ —1 h abzusinken beginnt. Trotz dieser Konzentrationsempfindlichkeit des Farbkörpers sind glücklicherweise die Färbungen, die sich in allen Fällen, d. h. sowohl bei den verdünnten als auch bei den konzentrierten Lösungen, nach einer Wartezeit von 15 min vor dem Verdünnen einstellen, genügend konzentrationsproportional, so daß die Colorimetrie ermöglicht wird.

Einige praktische Zahlenbeispiele enthalten die Tabellen 3 und 4<sup>11).</sup>

<sup>11)</sup> Der Aufschluß der Tonerde muß praktischerweise in einem Korundiegel vorgenommen werden, weil beim Aufschluß im Platiniegel geringe Mengen dieses Metalls in Lösung gehen und stören. Desgl. stört auch metallisches Blei, welches z. B. bei Tonerde, die in Bleibehältern aufbewahrt wird, enthalten ist.

Tabelle 3.

| Angewandt<br>mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /100 cm <sup>3</sup> | Gefunden   |  |
|---|--|--|
|   | Rhodan-Methode<br>mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /100 cm <sup>3</sup> | Sulfid-Methode<br>mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /100 cm <sup>3</sup> |
| 0,041   | { 0,041<br>0,040 }   | 0,040  |
| 0,062   | 0,080  | 0,080  |
| 0,123   | 0,123  | 0,124  |
| 0,164   | 0,162  | 0,164  |

Tabelle 4.

| Lfd.<br>Nr. | I. Betriebs-Tonerde.                               |  |
|-------------|--|--|
|             | Rhodan-Methode<br>% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sulfid-Methode<br>% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1           | 0,071  | 0,074  |
| 2           | 0,056  | 0,056  |
| 3           | 0,046  | 0,040  |
| 4           | 0,051  | 0,055  |
| 5           | 0,042  | 0,044  |

| Ausgefällt und titriert*)<br>mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /l | II. Technische Aluminatlauge.                             |    |
|---|---|----|
|   | Sulfid-Methode**)<br>mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /l |    |
| 6   | 24  | 21 |
| 7   | 41  | 42 |
| 8   | 83  | 81 |

\*) Angewandt 500 cm<sup>3</sup>. \*\*) Angewandt 2 bzw. 5 cm<sup>3</sup> Lauge.

Ein Überblick über die Empfindlichkeit ist aus der Steilheit der Eichkurven, wie sie Abb. 8 wiedergibt, zu entnehmen.

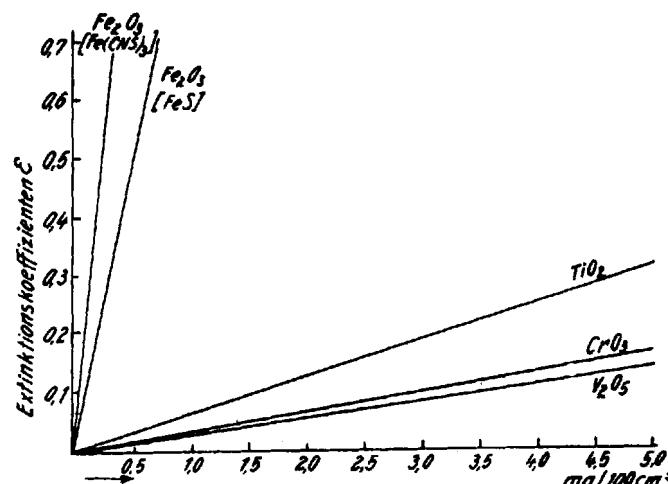


Abb. 8. Eichkurven für das Pulfrich-Photometer.

Tabelle 5.  
Übersicht über die Farbkraft der verschiedenen hier interessierenden Farbstoffe.

| Nr. | ge-sucht                       | Farb-reagenz                  | Grenzwerte<br>zu den festgelegten<br>Arbeitsbedingungen:<br>Erfassungsgrenze<br>mg/100 cm <sup>3</sup> | Farbkraft ausgedrückt<br>als Grenzkonzentrat. *)<br>1 Teil Substanz in x<br>Teilen Lösungsmittel (**)<br>(x in Millionen) |
|-----|--------------------------------|-------------------------------|--|---|
| 1   | TiO <sub>2</sub>               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 0,03   | 3,3   |
| 2   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 0,04   | 2,5   |
| 3   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> S             | 0,003  | 33,0  |
| 4   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> -CNS          | 0,0009   | 111,0   |

\*) Gemäß Spalte 2.

\*\*) g = cm<sup>3</sup>.

Tab. 5 gibt denselben Überblick, jedoch ausgedrückt in Zahlen, die die Farbkraft der den erwähnten Methoden zugrunde liegenden Farbstoffe darstellen. Die Farbkraft errechnet sich als die durch die Arbeitsbedingungen gegebene Grenzkonzentration. Man erkennt aus Tab. 5 wie aus Abb. 8, daß die Titan-, Vanadin- und Chromfärbungen in einem weiten Abstand zu den Eisenfärbungen stehen. Die Eisensulfidfarbe ist unter den gleichen Bedingungen etwa zehnmal so farbkräftig wie diese, wobei ihr Wert ein Drittel von demjenigen der Eisenrhodanfarbe ausmacht.

[A. 68.]