

Beiträge zur colorimetrischen Analyse

Von Dr. O. H. WEBER, Chemisches Institut der Universität Freiburg i. B.

Es ist in der letzten Zeit verschiedentlich¹⁾ zum Ausdruck gebracht worden, daß es an einem handlichen und preisgünstigen Instrument fehlt, das durch Verwendung objektiver Lichtmessung mittels Photozelle unter Anwendung nicht-monochromatischen Lichts colorimetrische Messungen für analytische Zwecke mit hinreichender Genauigkeit gestattet.

Nun ist zwar bereits seit geraumer Zeit ein Meßinstrument mit objektiver Lichtmessung für analytische Zwecke im Handel (lichtelektrisches Colorimeter nach Dr. Lange), das durch die Ausstattung mit zwei Selen-Photozellen und Anwendung einer Differenzschaltung derselben die Erzielung besonders hoher Empfindlichkeit anstrebt.

Für die Bedürfnisse der analytischen Praxis, insbes. für Serienanalysen, wird es in den meisten Fällen aber mehr auf schnelle und gleichmäßige Gewinnung guter Ergebnisse ankommen als auf Erzielung allerhöchster Genauigkeit. Für solche Fälle eignet sich ausgezeichnet ein neues Photozellen-Colorimeter, das die Firma Hellige & Co. in Freiburg i. Br. unter dem Namen „Neo-Helcometer“ zu sehr mäßigem Preis jetzt in den Handel bringt.

Das Neo-Helcometer besteht aus einem rechteckigen Metallgehäuse mit eingebautem Galvanometer (Zeigerinstrument mit Spiegelablesung und 100teiliger Skala von etwa 12 cm Länge). An der Vorderseite sind zwei Drehknöpfe angebracht, der eine davon hat Skaleneinteilung und betätigt die Meßblende, der andere dient zur Feineinstellung des Zeigers und zur Regelung kleiner Abweichungen in der Normalspannung für die Beleuchtungsbirne. Die 6-V-Punktlichtbirne wird von einem Netzzspannungskonstanthalter über einen Transformator gespeist. Das durch eine Kondensorlinse parallelgerichtete Licht der Birne fällt zunächst auf die verstellbare Meßblende und dann auf die Sperrschiapphotozelle auf der Hintewand des Gehäuses. Der durch Beleuchtung der Photozelle entstehende Strom erzeugt im Galvanometer einen Ausschlag, der mit Hilfe der Meßblende für eine gegebene Ausgangslösung (z. B. Standardlösung oder Konzentration = 0) auf einen bestimmten Skalenwert, z. B. 100 Teilstriche, eingestellt wird. Zwischen der Meßblende und der Photozelle liegt eine mit lichtdichtem Klappdeckel versehene Wechselbühne, auf der in genau festgelegter Stellung zwei Küvetten wahlweise durch Verschieben in den Strahlengang eingeschaltet werden können. Je nach dem Absorptionsvermögen der in der Küvette befindlichen Lösung zeigt nun das Galvanometer einen mehr oder weniger großen Rückgang im Ausschlag. An Stelle der einen Küvette kann auf die Wechselbühne auch ein Halter für ein Grauglasfilter aufgesetzt werden, das für eine gegebene Meßblendeneinstellung einen konstanten Ausschlag liefert. Um größere Meßempfindlichkeit zu erreichen, können hinter dem Kondensor bestimmte Farbfilter eingeschaltet werden. Ein Verdunkelungsschieber dient zum Abdecken der Photozelle.

Eine große und der Genauigkeit in keiner Weise abträgliche Vereinfachung besteht beim Neo-Helcometer darin, daß — da es lediglich auf die Messung von Vergleichswerten ankommt — auf monochromatisches Licht verzichtet werden kann. Eine weitere Annehmlichkeit liegt darin, daß die Standardvergleichslösung durch das Graufilterglas (statt Graufilterlösungen) ersetzt werden kann. Eine wesentliche Vorbedingung für die Anwendung des Instruments ist lediglich eine Lichtquelle gleichbleibender Lichtstärke. Da weder Akkumulatoren noch Pufferungsgeräte oder Stabilisatoren (Röhren) in jeder Beziehung in dieser Hinsicht einwandfrei sind (erstere bedürfen außerdem ständiger Wartung), wird das Neo-Helcometer über einen Siemens-Netzkonstanthalter an das Wechselstromnetz angeschlossen, der lediglich mit Hilfe von Transformatoren, Drosselpulen und Kondensatoren, also ohne bewegliche und der Wartung bedürfende Teile, die Netzzspannungsschwankungen auf die zulässigen Grenzen von höchstens $\pm 0,5\%$ herabsetzt. Nach einer Wartezeit von etwa 10 min nach dem Einschalten von Spannungskonstanthalter und Glühlampe und etwa 3 min nach Einschalten der Photozelle halten sich die spannungsabhängigen Änderungen im Ausschlag des Instruments in der Regel in der Größe von 0,1—0,2 Skalenteilen. Der Spannungskonstanthalter reagiert sofort; bei abwechselndem Anlegen der Vollspannung (220 V) und einer vermindernden Spannung (200 V) mit Hilfe eines Wechselschalters ist am Instrumentausschlag = 100 nur eine Zuckung um 0,4 Skalenteile zu bemerken.

Mit dem Neo-Helcometer kann jede Lösung, die sich von den ihr zugrunde liegenden Lösungsmittel durch einen Gehalt an färbbenden oder trübenden Stoffen unterscheidet, quantitativ bezüglich ihres Gehalts gemessen werden, ebenso aber auch lichtdurchlässige feste Stoffe (Gläser, Folien usw.). Der Meßbereich ist bei Flüssigkeiten praktisch unbeschränkt, da jede Lösung durch Zusatz von Lösungsmittel auf die für die Messung geeignete Verdünnung gebracht werden kann. Handelt es sich um fortlaufende Prüfung von sehr schwach gefärbten oder getrübten Flüssigkeiten (z. B. Gebrauchswässer), so kann der Meßbereich durch Vertauschen der normalen Küvetten mit 40 mm Schichtdicke gegen 300 mm lange Ansatzküvetten auf etwa das 7,5fache ausgedehnt werden. Hierbei ist auch die Messung im Durchfluß, mit automatischer Registrierung oder Signalisierung, möglich.

Über alle weiteren Einzelheiten, Aufbau des Instruments, Betriebsweise, die vielfältigen Anwendungsgebiete usw., gibt der Prospekt 7010 D der Firma Hellige & Co. eingehende Auskunft. Die erreichbaren Ergebnisse seien an Hand einiger Beispiele dargestellt.

1. Farbstoffbestimmungen.

Im Zusammenhang mit einem (an anderer Stelle zu veröffentlichten)²⁾ Anwendungsverfahren wurden an stark verdünnten Methylenblau-Lösungen Messungen vorgenommen; zur Erläuterung sind einige Kurven in Abb. 1 wiedergegeben.

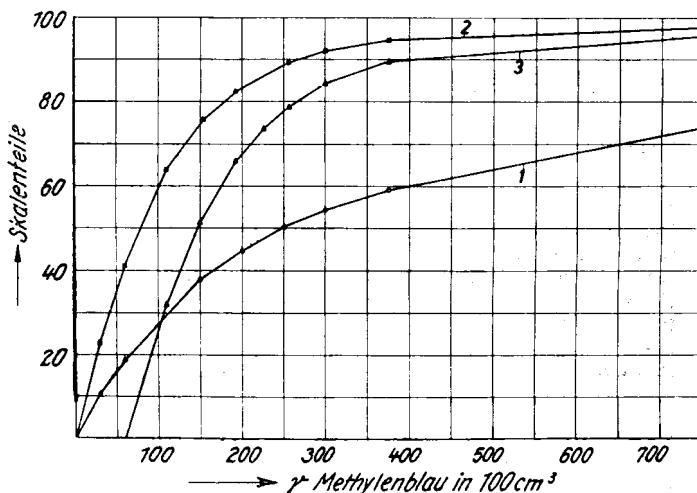


Abb. 1.

Es wurde zunächst zur Aufstellung der Eichkurve 1 bei Lösungen von Methylenblau in etwa $n/_{100}$ salzaurem Wasser die Abhängigkeit des der Extinktion entsprechenden Ausschlags des Instruments von dem aus Einwaage und Verdünnung bekannten Gehalt an Methylenblau, ausgedrückt in $\gamma/100 \text{ cm}^3$, unmittelbar gemessen. Hierbei entfallen im Anfangsgebiet von 0—60 $\gamma/100 \text{ cm}^3$ (also in schwächer als $n/_{60000}$ Lösung) rd. 0,31 Skt. auf 1 $\gamma/100 \text{ cm}^3$ (oder 1 Skt. $\sim 3 \gamma/100 \text{ cm}^3$). Die Empfindlichkeit fällt mit steigendem Methylenblaugehalt in wachsendem Maße ab und erreicht im Gebiet von 300 bis 750 $\gamma/100 \text{ cm}^3$ nur noch 0,045 Skt./ γ (oder 1 Skt. $\sim 22 \gamma/100 \text{ cm}^3$). Vom Meßbereich der Skala werden bis 750 γ nur $\frac{2}{3}$ ausgenutzt. — Eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit tritt aber auf, wenn zwar die Lichtmenge, d. h. die Blendenöffnung, vergrößert, gleichzeitig aber durch ein Rotfilter (OG 3) die Auslöschung in bestimmten Spektralgebieten verstärkt wird: Kurve 2. Nunmehr wird selbst in dem vergrößerten Anfangsgebiet von 0—150 $\gamma/100 \text{ cm}^3$ die Empfindlichkeit erheblich erhöht (1 Skt. $\sim 1—2 \gamma/100 \text{ cm}^3$). Der gesamte Meßbereich ist aber entsprechend verkürzt. Schließlich kann man auch durch Wahl einer noch weiteren Blendenöffnung (100 statt zuletzt 65) bei Anwendung des gleichen Rotfilters eine Nullpunktsverlagerung vornehmen. So ist in der Eichkurve 3 der Nullpunkt der Ordinate auf 60 $\gamma/100 \text{ cm}^3$ verschoben, wodurch man in dem Gebiet von 150—250 γ

¹⁾ Vgl. Mahr, diese Ztschr. 53, 257 [1940]; Kortüm u. Seiler, ebenda 52, 687 [1939].

²⁾ J. prakt. Chem. [1941] (im Druck).

eine Steigerung des Meßbereichs, bei gleicher Empfindlichkeit wie bei Kurve 2, erzielt. Bei solchen Nullpunktsverlagerungen erweist sich die Anwendung des Graufilters glases besonders nützlich, da der mit diesem erzielte konstante Ausschlag (entsprechend dem Ausschlag von 100 Skt. der zugehörigen Standardlösung) die Aufbewahrung oder Neuherstellung der Standardlösung erspart.

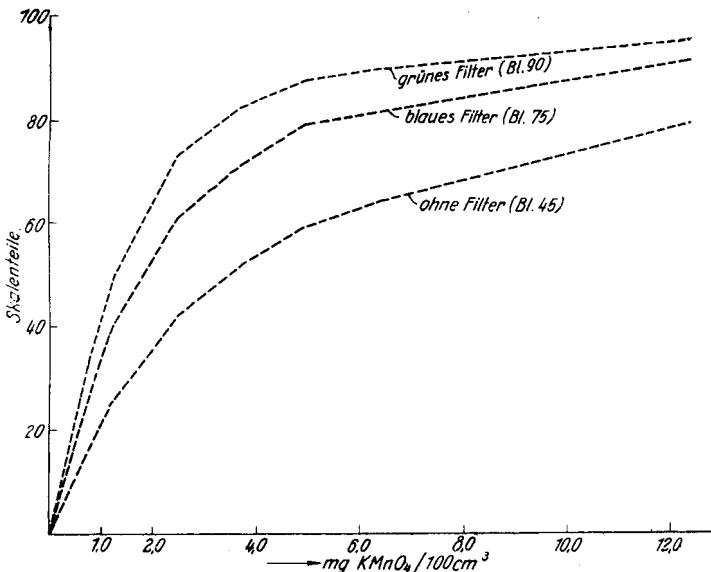


Abb. 2. Kaliumpermanganat schwach angesäuert (H_2SO_4).

Beispiel:

Zur Aufstellung der Eichkurve mit Filter OG 3 hatte eine Stammlösung mit $413 \gamma/cm^3$ gedient, von der $10 cm^3$ unter Zusatz von $5 cm^3$ n-HCl auf $500 cm^3$ verdünnt worden waren. Als „unbekannte Lösung“ wurde die gleiche Stammlösung angewandt, die Verdünnung von $10 cm^3$ erfolgte aber unter Zusatz von $2,5 cm^3$ n-HCl auf $250 cm^3$. Hiervon wurden colorimetriert

- a) $5,0 cm^3$ nach Auffüllung auf $100 cm^3$ mit $n/100$ HCl,
- b) $7,5 cm^3$ nach Auffüllung auf $100 cm^3$ mit $n/100$ HCl.

Einstellung des Graufilters gemäß Eichkurve bei Meßblende 65 : 34,0 Skt., bei Meßblende 100 : 65,7 Skt.

Lösung a) M 65: Ausschlag 47,6, Differenz zu 100 = 52,4 Skt.
nach Eichkurve = $82,4 \gamma/100 cm^3$

M 100: Ausschlag 88,4, Differenz zu 100 = 11,6 Skt.
nach Eichkurve = $82,6 \gamma/100 cm^3$

Lösung b) M 65: Ausschlag 31,9, Differenz zu 100 = 68,1 Skt.
nach Eichkurve = $123,5 \gamma/100 cm^3$

M 100: Ausschlag 62,3, Differenz zu 100 = 37,7 Skt.
nach Eichkurve = $124,5 \gamma/100 cm^3$

Gefunden bei	Anwendet	Differenz	in %
a) M 65	$82,4 \gamma$	$82,6 \gamma$	0,2
			-0,25
M 100	$82,6 \gamma$	$82,6 \gamma$	0,0
			0,0
b) M 65	$123,5 \gamma$	$124,0 \gamma$	0,5
			-0,4
M 100	$124,5 \gamma$	$124,0 \gamma$	0,5
			+0,4

Die Eichkurve war gezeichnet in dem Maßstab: Ordinate 10 Skalenteile = 50 mm , Abscisse $1 \gamma = 1 \text{ mm}$.

2. Bestimmungen an anorganischen Verbindungen.

Die Meßmethode läßt sich vorteilhaft auch bei den wesentlich farbschwächeren anorganischen gefärbten Salzen oder Komplexverbindungen verwenden. Es wurde eine Anzahl solcher Verbindungen untersucht, um über die Größenordnung der hier für analytische Bestimmungen in Betracht kommenden Stoffmengen ein Bild zu gewinnen; die beifolgenden Kurven liefern eine summarische Darstellung der Ergebnisse. Statt der gestrichelten (interpolierten) eine vollkommen stetig verlaufende Kurve auf Grund einer Vielzahl von Eichpunkten jeweils hier wiederzugeben, wäre insofern zwecklos, als diese nicht allgemein verwertbar wäre, indem für jeden zu bestimmenden Stoff eine lediglich für das angewandte Instrument geltende Eichkurve aufzustellen ist, weil die Ausschlagswerte von der individuellen Empfindlichkeit der Photozelle abhängig sind. Aus diesen Ergebnissen soll der Leser auch ein Urteil darüber gewinnen, in welchen Grenzen sich die Größe der bestimmbaren Stoffmengen durch verschiedene Farbfilter beeinflussen läßt.

Es wird vermutlich eine große Reihe von Fällen geben, in denen es, insbes. bei Serienanalysen, viel einfacher sein wird, eine colorimetrische Analyse vorzunehmen als eine gravimetrische Bestimmung oder eine Titration; in diesen

Fällen ist natürlich Voraussetzung, daß auf Grund von Vergleichsbestimmungen an gleichartig zusammengesetzten Lösungen Sicherheit darüber geschaffen ist, daß die den zu messenden farbigen Bestandteil begleitenden farblosen Fremdstoffe (Salze, Säuren, Alkalien z. B.) keinen (oder aber einen experimentell sicher zu bestimmenden) Einfluß auf den Farbcharakter haben.

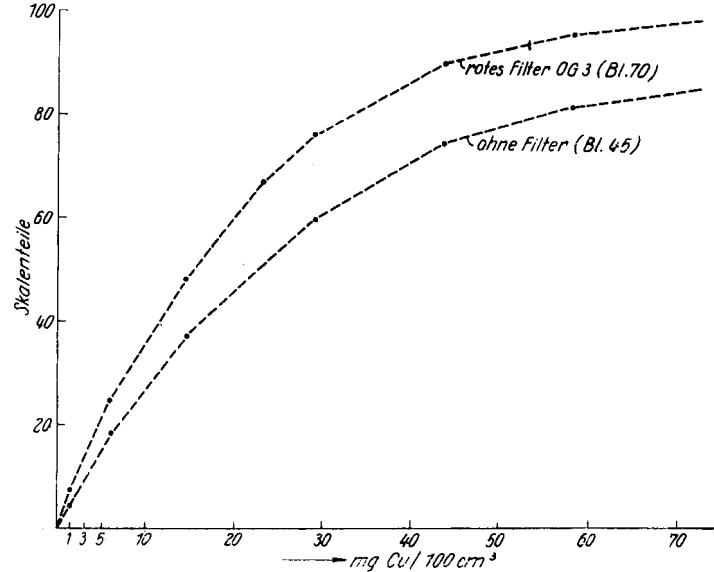


Abb. 3. Kupfersulfat in stark übersättigtem Ammoniak.

Wenn also, um irgendeinen Fall als Beispiel herauszugreifen, im Verlauf eines Verfahrens Permanganatlösungen anfallen, deren Konzentration in nicht allzu weiten Grenzen schwankt und deren Gehalt an Fremdstoffen in der Eichkurve berücksichtigt ist, so ist nichts weiter zu tun, als eine gewisse Menge der anfallenden Lösung mit dest. Wasser auf ein bestimmtes Endvolumen zu verdünnen und im Neo-Helcometer den Ausschlag der Lösung zu messen; an Hand der Eichkurve ist dann der Gehalt der Ausgangslösung unmittelbar zu errechnen.

Dabei wird man i. allg. um die höchste Empfindlichkeit nutzbar zu machen, die Verdünnung so wählen, daß die Ausschläge ins Gebiet des steilsten Anstiegs der Eichkurve zu liegen kommen, und gegebenenfalls die Steilheit der Kurve durch ein geeignetes Farbfilter erhöhen.

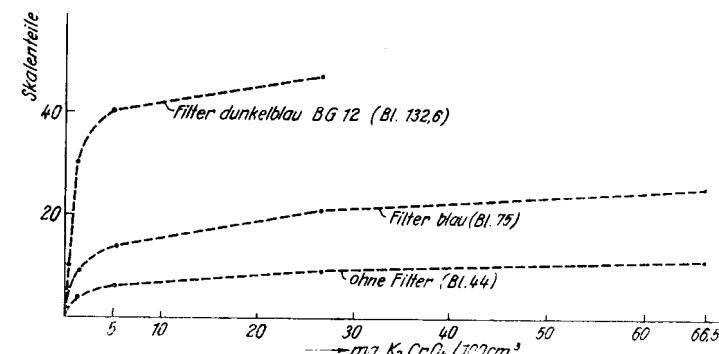


Abb. 4. Kaliumchromat ($0,0685 \text{ Mol}$ in $0,11 \text{ n-KOH}$) Ausgangslösung.

Den Kurven 2—4 kann man entnehmen, daß die Fälle des Permanganats und der ammonikalischen Kupfersulfatlösung besonders günstig liegen. Höhere Konzentrationen als bei diesen sind erforderlich bei den viel farbschwächeren Chromatlösungen, hier kann aber durch die Einschaltung eines tiefblauen Filters unter entsprechender Vergrößerung der Meßblendenöffnung der Ausschlag im Vergleich zu demjenigen ohne Filter auf das 6—8fache gesteigert, d. h. die Meßgenauigkeit im gleichen Ausmaß erhöht werden. Man könnte hier aber auch durch Verwendung der 300-mm-Ansatzküvette noch Lösungen messen, deren Konzentrationen um etwa das 7,5fache niedriger liegen als die in dem Schaubild aufgeföhrten (wenn auch auf Kosten der Bequemlichkeit in der Bedienung des Instruments).

Eingeg. 27. November 1940. [A. 114.]