

ist in allen diesen Fällen mit fehlerhaften Resultaten zu rechnen, wenn zur Bestimmung des Vitamins in üblicher Weise vorgegangen wird.

Deshalb wurde das Verhalten der Ascorbinsäure gegenüber den verschiedensten Einflüssen untersucht. Dabei wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher gefunden:

Mit wachsender Verdünnung bis $1/10000$, mit wachsendem p_H und mit zunehmender Erwärmung wird die Ascorbinsäure immer unbeständiger.

Schwermetallsalze, wie Eisen in 2- und 3wertiger Form und besonders Kupfer, erhöhen die Oxydationsgeschwindigkeit.

Dieses oxydiert die Ascorbinsäure sogar augenblicklich, auch bei möglichstem Luftabschluß.

Metaphosphorsäure stabilisiert die Ascorbinsäure in hervorragender Weise, offenbar indem sie die katalytische Wirkung kleinster Metall-, besonders Kupferspuren hemmt.

Diese Ergebnisse führen zu dem Vorschlag einer spezifischen Vitaminbestimmungsmethode, die darin besteht, daß der Extrakt in der Kälte mit Schwefelsäure oder Orthophosphorsäure vom p_H unter 4,5 gewonnen, nach einem möglichst handlichen Verfahren reduziert und schließlich vor und nach der Zugabe von Kupfersulfat titriert wird. Die Differenz der beiden Titrationen entspricht dem Vitamin-C-Gehalt.

Eingeg. 6. Januar 1941. [A. 8.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die photometrische Kupferbestimmung in Al-Legierungen der Gattungen Al-Mg-Si, Al-Mg und Al-Si mit Hilfe des Pulfrich-Photometers

Von Dr. E. BISCHOF und G. GEUER

Rheinmetall-Borsig A.-G., Werk Sömmerda (Thür.)

Chemische, metallographische u. physikalische Versuchsanstalt

Am bekanntesten ist und am meisten Eingang gefunden hat die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Hilfe des Ammoniakkomplexes. Weit empfindlicher als obiges Verfahren ist die colorimetrische Methode mit Kaliumferrocyanid unter Anwendung eines Schutzkolloids. Diese Methode wird schon seit langem zur halbquantitativen Bestimmung des Kupfers in Lebensmitteln, Wein u. dgl. benutzt¹⁾. Brenner²⁾ hat sie weiter auf die quantitative Bestimmung des Kupfers in Reinaluminium angewandt; als Schutzkolloid diente eine 0,2%ige Gummiarabicumlösung, während Juza³⁾ mit einem Gelatinezusatz (1%ige Gelatinelösung) arbeitete und hiermit auch gute Werte erhalten hat.

Wir haben die Anwendung von Kaliumferrocyanid zur photometrischen Bestimmung der Kupferverunreinigungen in den Al-Legierungen ausgearbeitet und hierbei sehr zufriedenstellende Ergebnisse erhalten.

Arbeitsweise.

1. 1 g Späne der Al-Mg-Si- oder Al-Mg-Legierung werden mit 30 cm³ Salzsäure 1:1 aufgeschlossen und ohne Rücksicht auf eine vollkommene Auflösung des Kupfers 5 cm³ gesättigte Natriumsulfidlösung hinzugegeben.

2. 1 g Späne der Al-Si-Legierung werden mit 30 cm³ Salzsäure 1:1 behandelt und zur restlosen Auflösung des Kupfers mit 3 cm³ H₂O₂ oxydiert; überschüssiges H₂O₂ wird durch Kochen vertrieben, das Silicium durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit 5 cm³ gesättigter Natriumsulfidlösung versetzt.

Nach dem Erwärmen wird der Niederschlag abfiltriert, nach kurzem Auswaschen in verd. Königwasserlösung gelöst, auf 10 bis 20 cm³ eingeeengt, die klare Lösung in einen 100-cm³-Meßkolben gefüllt, bis zur eben schwach alkalischen Reaktion mit verd. Ammoniaklösung versetzt — bei eintretender Trübung wird eine Filtration eingeschaltet — und dann essigsauer gemacht. Auftreten überschüssiger Ammonsalze ist unbedingt zu vermeiden, da sie die photometrische Kupferbestimmung erheblich beeinträchtigen, die Extinktion wird durch die Ammonsalze erhöht, die Kupferwerte fallen zu hoch aus. Zu der essigsauen Lösung werden 25 cm³ Gummiarabicumlösung und langsam 2 cm³ Kaliumferrocyanidlösung hinzugegeben. Das Ganze wird auf 100 cm³ aufgefüllt. Bei der Ausführung von Serienanalysen geht man am besten so vor, daß alle Proben bis auf die Zugabe von Kaliumferrocyanid gleichzeitig vorbereitet werden; die Lösung soll aber nicht zu lange stehenbleiben, bis sie photometriert wird, da die Beständigkeit schon nach 20 min nachläßt.

Reagentien:

1. Gummiarabicumlösung, 15 g/l,
2. Kaliumferrocyanidlösung, 10 g/l,
3. Ammoniak, konz.,
4. Essigsäure, konz.,
5. Königswasser-Lösung, 200 cm³ Salzsäure, 100 cm³ Salpetersäure 1:1, 700 cm³ Wasser.

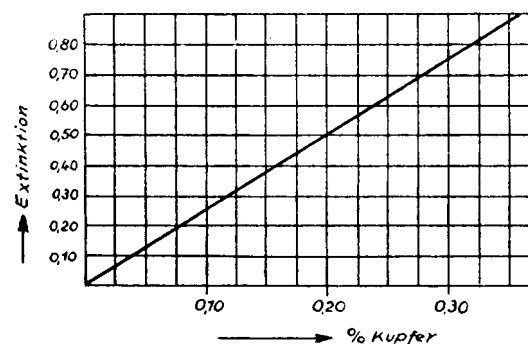
¹⁾ Berl-Lunge, 8. Aufl., 5. Band, S. 289.

²⁾ Chemiker-Ztg. 60, 957 [1936].

³⁾ Diese Ztschr. 50, 255 [1937].

Die Photometrierung wird mit der Hagephotlampe und dem Hg-Filter (436) ausgeführt. Als Kompensationslösung dient eine wäßrige Gummiarabicumlösung. Zeitdauer: 30 min.

Die Herstellung der Eichkurve erfolgte mit einer reinen Kupfernitratlösung. Hierzu wurden 0,1 g Elektrolytkupfer in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 1000 cm³ aufgefüllt. (1 cm³ der Lösung enthält $1/10$ mg Kupfer.)



In Tabelle 1 sind die gefundenen Werte der Extinktion, der Extinktionskoeffizient und der errechnete Eichfaktor für die verschiedenen Kupfergehalte zusammengestellt.

Tabelle 1.

Gehalt der Kupferlösung an Kupfer %	Extinktion E	Extinktionskoeffizient k	Errechneter Eichfaktor f
0,02	0,05	0,0166	1,20
0,05	0,12	0,04	1,25
0,10	0,26	0,086	1,17
0,20	0,53	0,176	1,14
0,30	0,75	0,25	1,20

Hieraus ergibt sich ein Eichfaktor im Mittel von 1,19. Der Kupfergehalt errechnet sich nach folgender Formel: $c = k \cdot 1,19\%$ Kupfer.

Die Genauigkeit der vorgeschlagenen Methode zeigen die gefundenen Werte:

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial	Einwaage	Cu elektrolytisch gefunden	Cu photometrisch gefunden
Kupfernitratlösung	14 cm ³ = 0,0014 g Cu	0,00135 g	0,00145 g
Legierung Al-Mg	2 g	0,23%	
Legierung Al-Mg	1 g		0,24%
Legierung Al-Mg-Si	2 g	0,12%	
Legierung Al-Mg-Si	1 g		0,11%
Legierung G Al-Si	2 g	0,13%	
Legierung G Al-Si	1 g		0,15%

Eingeg. 13. Februar 1941. [A. 12.]