

Analytisch-technische Untersuchungen

Ein neues Schnellverfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen in Aluminiumlegierungen

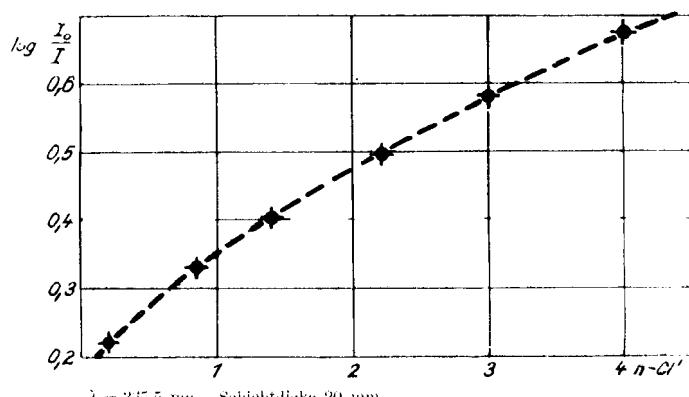
Von Dr. R. HAVEMANN

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Berlin

Für die colorimetrische Bestimmung des Eisens ist heute eine Anzahl sehr empfindlicher Reaktionen bekannt (Jodinsulfosäure, α, α' -Dipyridyl, o-Phenanthrolin), von denen besonders das o-Phenanthrolin vorzüglich zur Bestimmung kleiner Eisenmengen (einigen γ) geeignet ist. Für die Eisenbestimmung in Aluminiumlegierungen sind diese Verfahren jedoch viel zu empfindlich — abgesehen vielleicht von der Eisenbestimmung in eisenarmem Raffinadealuminium —. Auch stellen sie derart hohe Anforderungen an die Eisenfreiheit der benutzten Chemikalien, daß sich in der Praxis der Aluminiumindustrie die mit mancherlei Mängeln und Nachteilen behaftete Bestimmung als Ferrirhodanid bis heute erhalten hat.

Die Reaktion zwischen Ferriionen und Rhodanidionen führt in wäßriger Lösung zur Bildung verschiedener und auch verschieden gefärbter Produkte, von denen das undissozierte Ferrirhodanid und das komplexe Ion $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$ die wichtigsten sind. In saurer Lösung entsteht die wenig beständige Ferrirhodanwasserstoffsäure. Da sich in Äther nur das ziemlich stabile undissozierte Ferrirhodanid löst, wird die Genauigkeit erheblich gesteigert, wenn man die mit Rhodanid versetzten Ferrilösungen mit Äther ausschüttelt und den ätherischen Extrakt colorimetriert.

Da sich der in der wäßrigen Phase enthaltene $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$ -Komplex nur sehr langsam zersetzt, muß man sehr häufig und



$\lambda = 365,5 \text{ m}\mu$, Schichtdicke 20 mm.

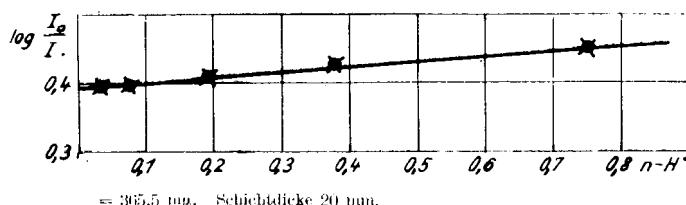
Abb. 1. Extinktion einer Fe^{3+} -Lösung (5,94 mg/l) in Abhängigkeit von der Cl^- -Konzentration ($\text{pH} = 1,0$).

gründlich mit Äther ausschütteln, wenn man das gesamte Eisen auf diese Weise extrahieren will. Aber auch die ätherischen Ferrirhodanidlösungen zeigen noch keine genügende Konstanz ihrer Farbe. Wie Steinhäuser u. Ginsberg¹⁾ gezeigt haben, werden befriedigende Ergebnisse bei der Eisenbestimmung mit Rhodanid erst durch Verwendung eines mit SO_2 gesättigten Äthers erreicht. Wenn schon die Ausführung der colorimetrischen Messungen durch die starke Flüchtigkeit und die sehr geringe Viscosität des Äthers sehr erschwert wird, ist das Arbeiten mit SO_2 -haltigem Äther besonders unangenehm, da er die Haut sehr stark angreift. Schließlich müssen auch hier wegen der stets unvollständigen Extraktion des Eisens bestimmte Arbeitsleistungen peinlichst eingehalten werden.

Es besteht darum ein starkes Bedürfnis nach einer einfachen, schnellen und genauen colorimetrischen Eisenbestimmungsmethode. Verfasser hat bereits früher mitgeteilt²⁾, daß eine zuverlässige Eisenbestimmung durch Messung der starken Ultraviolet-Absorption saurer Ferri-Lösungen möglich ist. Es ist bekannt, daß die gelbe Färbung des Ferrions in konzentrierterer Salzsäure außerordentlich verstärkt wird. In gleicher Weise nimmt mit steigender Salzsäurekonzentration die Absorption ultravioletten Lichtes erheblich zu.

Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung zeigte, daß in Lösungen von $\text{pH} 0$ bis $\text{pH} 1$ die H^+ -Konzentration nur einen sehr geringen, die Cl^- -Konzentration dagegen einen starken Einfluß auf die Absorption von Licht der Wellenlänge 365,5 m μ besitzt. In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Extinktion (Schichtdicke 20 mm) einer Ferrilösung (Konzentration = 5,94 mg Fe/l) von der Cl^- -Konzentration (H^+ -Konzentration = 0,189 Mol/l), in Abb. 2 von der H^+ -Konzentration (Cl^- -Konzentration = 1,380 Mol/l) dargestellt. Die Messungen wurden ausgeführt mit Hilfe des vom Vi. angegebenen lichtelektrischen Colorimeters^{2,3)} unter Verwendung der Quecksilberspektrallampe von Osram mit Quarzkolben als Lichtquelle, aus deren Linienspektrum die ultraviolette Linie 365,5 m μ mit Hilfe des Schottischen Lichtfilters UG2 (Schichtdicke 1,5 mm) ausgefiltert wurde.

Die erhebliche Steigerung der Lichtabsorption durch Chlorionen legt die Vermutung nahe, daß der Träger der starken Absorption ein komplexes Ferrichloridion ist, vielleicht $\text{Fe}(\text{Cl})_6^{4-}$ analog $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, dessen Farbe sehr ähnlich ist. Zum Unterschied vom Ferrirhodanid ist die Lichtabsorption der hier untersuchten Ferrichloridlösungen vollkommen beständig, praktisch unabhängig von der Temperatur und innerhalb der Meßgenauigkeit des benutzten Colorimeters ($\pm 0,1\%$) einwandfrei reproduzierbar. Da die Absorption bei 365,5 m μ sehr hoch ist und der Absorption des Ferrirhodanids im sichtbaren Bereich nahe kommt, sind hiermit die Voraussetzungen für eine genaue und leicht zu handhabende colorimetrische Bestimmungsmethode gegeben, sofern eine Vorrichtung zur Messung der Absorption ultravioletten Lichtes zur Verfügung steht.



$\lambda = 365,5 \text{ m}\mu$, Schichtdicke 20 mm.

Abb. 2. Extinktion einer Fe^{3+} -Lösung (5,94 mg/l) in Abhängigkeit von der H^+ -Konzentration (Cl^- -Konz. = 1,380 n).

Zur Gewährleistung eines definierten Extinktionskoeffizienten ist wegen des starken Einflusses der Cl^- -Konzentration eine bestimmte Cl^- -Konzentration der Analysenlösungen genau einzuhalten, während die H^+ -Konzentration in weiteren Grenzen schwanken darf. Da der Aufschluß von Aluminiumlegierungen durch Salzsäure sehr leicht und schnell durchgeführt werden kann, ergab sich eine Methode der Eisenbestimmung in Aluminiumlegierungen, die bereits in etwa 30 min nach der Wägung der Metallprobe auch bei geringen Gehalten zu einem genauen Ergebnis führt. Da die UV-Absorption der verwendeten Glasküvetten sehr gering ist, sind Quarzküvetten bei den Analysen nicht erforderlich.

Ein möglicherweise störender Eisengehalt der Reagentien wird bei den Messungen dadurch unschädlich gemacht, daß die Nullstellung des Colorimeters mit Hilfe der als Verdünnungsmittel verwendeten HCl-KCl -Lösung ausgeführt wird. Die Ausführung einer vollständigen Leerbestimmung zur Herstellung der Kompensationslösung ist nur bei einem größeren Eisengehalt der Salzsäure notwendig. Durch die Konstruktion des Colorimeters wird es ermöglicht, mit einer einzigen Kontrollbestimmung auszukommen, solange dieselben Chemikalien für die Analysen verwendet werden.

¹⁾ Z. analyt. Chem. **104**, 385 [1955].

²⁾ Biochem. Z. **301**, 105 [1939]; **306**, 224 [1940].

³⁾ Diese Ztschr. **54**, 105 [1941].

Vorschrift für die Ausführung der Analysen.

Reagentien: HCl 10%ig; H₂O₂ 3%ig; HCl-KCl-Mischung (1 l enthält 250 g KCl und 250 cm³ HCl 10%ig).

Colorimeter und Zubehör: Weka-Photozellen-Colorimeter⁴⁾ mit Quecksilberspektrallampe; Lichtfilter UG 2; Glas- oder Quarzküvetten, Schichtdicke 20 bzw. 40 mm (Inhalt 25 bzw. 50 cm³).

Ausführung: 0,2 g Aluminiumspäne werden in einem 150-cm³-Erlenmeyerkolben mit 10 cm³ HCl 10% übergossen. Bei zu stürmischem Reaktionsverlauf wird der Kolben zeitweise in kaltes Wasser getaucht. Nach Auflösung der Späne werden drei Tropfen H₂O₂ zugegeben und kurz erhitzt (nicht kochen!). Die Lösung wird mit HCl-KCl-Lösung quantitativ in einen 100-cm³-Meßkolben gespült, der mit HCl-KCl-Lösung zur Marke aufgefüllt wird.

Messung: Nachdem die Hg-Lampe eingebrannt ist (~10'), wird das Colorimeter (Filter UG 2) auf Kompensation eingestellt. Hierauf wird sofort die Absorption der Analysenlösung gemessen. Die Ablesung an der Meßtrommel ergibt an Hand einer Tabelle die Extinktion der Lösung. Durch Multiplikation des Extinktionswertes mit dem Eichfaktor wird direkt der Eisengehalt der Legierung in Prozent Fe erhalten. Der Eichfaktor wird mit Hilfe einer eingestellten Eisenlösung bestimmt.

Fehlerquellen: Die Küvetten müssen zur Erhaltung ihres sog. Leerwertes (Näheres hierüber in der dem Instrument beigegebenen Gebrauchsanweisung) peinlichst sauber gehalten werden, da Verunreinigungen durch UV-absorbierende Stoffe dem Auge meist nicht sichtbar sind. Darum Leerwert gelegentlich kontrollieren! Bei einer

⁴⁾ Im Handel.

Trübung der Lösung (hoher Si-Gehalt) wird die fertige Analysenlösung durch ein trocknes Blaubandfilter oder ein Glassinterfilter filtriert.

Vergleichswerte:			
Eisengehalt	colorimetrisch	Eisengehalt	colorimetrisch
% Fe	% Fe	% Fe	% Fe
0,22	0,21 _s	0,26	0,25 _s
0,23	0,22 _s	0,32	0,31 _s
0,24	0,23 _s	0,40	0,40 _s

Da die Genauigkeit der hier beschriebenen Methode einige Ziffern der dritten Dezimalen umfaßt, wurden die Ergebnisse nicht aufgerundet.

Nach der obigen Vorschrift können Fe-Gehalte von 0,03—1,0% Fe erfaßt werden (Fehler <0,002% Fe). Zur Bestimmung in Raffinade-Al wird die 10fache Metallmenge (2 g) verwendet, deren Lösung auf nur 50 cm³ gebracht und in der 40-mm-Küvette analysiert wird. Dann können Gehalte unter 0,01% Fe mit einem Fehler von maximal 0,00005% Fe bestimmt werden. Legierungsmetalle (Cu, Ni, Co, Cr, Si, Mo) von den in Al-Legierungen verwendeten Höchstgehalten stören nicht. Beim Aufschluß von Raffinade-Al setzt man zur Beschleunigung durch Lokalelementbildung einen Tropfen 1%iger Sublimatlösung zu.

Vf. dankt auch an dieser Stelle Herrn Dr. Steinhäuser (Vereinigte Aluminiumwerke-Lautawerk) für die Überlassung einiger Proben analysierter Aluminiumlegierungen sowie für wertvolle Ratschläge bei der Ausarbeitung dieser Vorschrift.

Eingeg. 8. März 1941. [A. 18.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 19. März 1941.

Mattauch: Die Widersprüche bei der experimentellen Bestimmung der Atomkonstanten e, m, h und ihre Aufklärung.

Von den Atomkonstanten ist nur die Elektronenladung e direkt messbar. Die Elektronenmasse m und das Plancksche Wirkungsquantum h ergeben sich aus Messungen, die die Kombinationen der Atomkonstanten liefern. Von solchen Kombinationen ist die spezifische Ladung der Elektronen e/m am exaktesten messbar. Man erhält sie bei Kathodenstrahlen (freien Elektronen) nach folgenden Methoden: 1. absolute Geschwindigkeitsmessung durch Vergleich mit einer Hochfrequenzschwingung; 2. Kreisbahn von Elektronen, die in einem Magnetfeld durch eine Hochfrequenzspannung beschleunigt werden, in einer dem Zyklotron ähnlichen Anordnung; 3. Fokussierung schräg zur Achse in ein longitudinales magnetisches Feld eintretender Elektronen (Buschsche Linse); 4. Fokussierung in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Ferner läßt sich e/m aus spektroskopischen Messungen (gebundene Elektronen) bestimmen: 1. aus dem Zeeman-Effekt; 2. aus der Rydberg-Konstanten; 3. aus der Brechung von Röntgenstrahlen. In älteren Arbeiten bestand eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen bei freien und gebundenen Elektronen. Eine separate Mittelung der neueren Resultate der spektroskopischen und der Kathodenstrahlmethoden führt aber zum gleichen Wert. Das Mittel aus allen Messungen ist $e/m_0 = (1,7591 \pm 0,0005) \cdot 10^7$ elektromagnetische Einheiten (m_0 = Ruhmasse des Elektrons). Das Verhältnis der Protonenmasse zur Elektronenmasse ergibt sich zu $M_H/m_0 = 1837,6 \pm 0,5$.

Die Präzisionsmessung der Elementarladung e nach der Millikan'schen Ölträpfchenmethode liefert den Wert $e = (4,770 \pm 0,005) \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Neuerdings wird die absolute Wellenlänge von Röntgenstrahlen gemessen und durch Beugung die Gitterkonstante von Calcit bestimmt. Hieraus erhält man die Loschmidt'sche Zahl L, die mit e durch die Faraday-Konstante $F = e \cdot L$ zusammenhängt. Danach ist $e = (4,8022 \pm 0,002) \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Die starke Diskrepanz zwischen beiden Werten läßt sich dadurch erklären, daß Millikan für die innere Reibung der Luft einen Wert benutzt hat, der nicht genau stimmt. Bringt man die Korrektur an, erhöht sich der e-Wert auf $4,805 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Das Plancksche Wirkungsquantum h erhält man in Kombination mit e oder m oder beiden nach folgenden Methoden: 1. Die Messung der Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums liefert h/e . Nach DuMond und Bollman ist $h/e = (1,3765 \pm 0,0003) \cdot 10^{-17}$. Unter Verwendung dieses Wertes ergibt sich aus der Rydberg-Konstanten ein Wert für e, der zwischen dem Millikan'schen und dem aus der Röntgenwellenlängen bestimmten Wert liegt. Setzt man umgekehrt letzteren ein, wird $h/e = (1,37929 \pm 0,00040) \cdot 10^{-17}$. Die Abweichung der beiden Werte ist größer als die angegebenen Fehlergrenzen. Weitere Präzisionsmethoden liefern: 2. h/m aus dem

Compton-Effekt oder einer Messung der de Broglie-Wellenlänge; 3. h/\sqrt{em} aus de Broglie-Wellenlänge und Entladestrom; 4. e^2/mh durch magnetische Ablenkung von Photoelektronen, die durch Röntgenstrahlen bekannter Energie ausgelöst werden; 5. me^4/h^3 aus der Rydberg-Konstanten.

Insgesamt können aus Präzisionsmessungen die folgenden acht Kombinationen der Atomkonstanten gewonnen werden: e, h/e , h/\sqrt{em} , h/m , e/m , e^2/mh , me^4/h^3 , h/e^2 . Die genauesten Messungen sind die von e aus der Röntgenwellenlänge, von e/m nach den verschiedenen Methoden, und von h/e aus der Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums. An einer neuartigen graphischen Darstellung der prozentualen Abweichungen der Meßwerte von Näherungswerten diskutierte DuMond¹⁾ die erwähnten Diskrepanzen und kam zu dem Schluß, daß in der h/e -Bestimmung ein theoretischer oder experimenteller Fehler liegen müsse. Auch Siegbahn vertritt die Ansicht (unveröffentlicht), daß der Fehler in der h/e -Messung liegt; er gibt $h/e = (1,37913 \pm 0,00042) \cdot 10^{-17}$ an. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Rydberg-Konstanten ermittelten Wert $h/e = (1,37929 \pm 0,00040) \cdot 10^{-17}$ (s. oben).

Eine Aufklärung aller bei der Bestimmung der Atomkonstanten auftretenden Diskrepanzen ist deshalb von großer Bedeutung, weil sich aus e, m, h zwei dimensionslose Größen bilden lassen, die sowohl für die Theorie als auch als Grundlage für ein zukünftiges Maßsystem sehr wichtig sind: die Feinstrukturkonstante α bzw. ihr reziproker Wert $1/\alpha$ und das Verhältnis der Protonenmasse zur Ruhmasse des Elektrons M_H/m_0 .

Institut für angewandte Photochemie der T. H. Berlin

Colloquium am 25. März 1941.

Dr. F. G. Kleinschrod, Wolfen: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten²⁾.

Die spektrale Empfindlichkeit photographischer Schichten gibt einen Einblick in das Eigenabsorptionsvermögen des Bromsilbers sowie in den Mechanismus der Sensibilisation. Die spektrale Empfindlichkeit wird zunächst an unsensibilisierten Schichten untersucht. Man beobachtet bei allen Emulsionen — Ammoniakemulsion, Siedemulsion, Peptisationsemulsion, Diffusionsemulsion — von kurzen Wellen her einen zunächst geringen, dann immer steileren Abfall der Empfindlichkeit bis etwa $\lambda = 500 \text{ m}\mu$. Hier tritt ein Knick in der Kurve auf. Nach längeren Wellen hin nimmt die Empfindlichkeit weniger stark ab. Auffällig bei allen Kurven ist die bemerkenswerte Rotempfindlichkeit des Bromsilbers. Die Vermutung, daß diese anomale Rotempfindlichkeit durch Behandlung der Gelatine mit verschiedenen Oxydationsmitteln — Chromsäure, Jod, Kaliumpermanganat, Ammoniumpersulfat — beeinflußt wird, konnte nicht bestätigt werden. Emulsionen, die mit der so behandelten Gelatine hergestellt wurden, zeigten qualitativ keine Änderung der spektralen Empfindlichkeit. Bei Verwendung einer Spezialgelatine tritt eine sehr starke Minderung der Rotempfindlichkeit ein. Es liegt nahe,

¹⁾ Physic. Rev. 56, 153 [1939].

²⁾ Vgl. Eggert u. Blitz, diese Ztschr. 51, 339 [1938].