

# Beitrag zur Bestimmung kleinster Cadmium-, Wismut-, Eisen-, Blei- und Zinn-Gehalte nach photometrischen Meßmethoden

Von GEORG GEUER, Gevelsberg.

Aus der Chemisch-metallographisch- und physikalischen Versuchsanstalt der Rheinmetall-Borsig A. G., Sömmerda

Cadmium-Reaktion mit Diphenylcarbazid

Wismut-Reaktion mit Thioharnstoff

Zinn-Reaktion mit Kakothelin

Eisen-Reaktion mit Sulfosalicylsäure

Blei-Reaktion mit Tetramethyl-diamidodiphenylmethan

mit Kakothelin

Für die technische Weiterentwicklung zahlreicher Produktionsverfahren in der Metallindustrie ist für Roh- und Werkstoffe dem Reinheitsgrad eine Grenze gesetzt. Im selben Maße wie die Verunreinigungen reduziert werden können, gewinnen die Untersuchungsmöglichkeiten erhöhte Bedeutung. Hier sei daher der Versuch gemacht, für Feinzink 99/99 sowie Aluminium „reinst“ quantitative Schnellbestimmungsmöglichkeiten der Verunreinigungen aufzuzeichnen.

Bei Feinzink bewirken die Verunreinigungen durch Bildung von unhomogenem Gefüge eine Erhöhung der Korrosion. Sie hat wiederum zur Folge, daß bei Konstruktionsteilen eine Minderung der Festigkeitseigenschaften und bei chemischen Einflüssen eine Zerstörung der Teile eintreten kann<sup>1)</sup>. Bei der Herstellung von Aluminium-Anoden für Elektrolytkondensatoren wird die Forderung auf Aluminium „reinst“, jedoch mindestens 99/9 erhoben, da größere Beimengungen z. B. an Eisen, die Lebensdauer der Al-Anoden nach vollzogener Formierung bedeutend herabsetzen. Da die Oberfläche besagter Anoden im Fabrikationsgang künstlich vergrößert wird, ist die Korrosionsneigung bei Anwesenheit von Verunreinigungen verstärkt.

Für die genannten Werkstoffe sind Gehalte in der Größenordnung von 1 mg und in einzelnen Fällen darüber hinaus zu erfassen. Diese Mengen bildeten somit die Richtlinie für die Wahl der Bestimmungsmethoden. Ist ein optisches Gerät vorhanden, so ist die Möglichkeit gegeben, die Erfassung der Verunreinigungen ( $10^{-2}$ – $10^{-4}$  %) durch Farbmessungen nach den folgenden Methoden mit genügender Genauigkeit vorzunehmen.

Die Grenzkonzentration kann bei den quantitativen Farbmessungen niedrig sein, d. h. der Stoff soll in der Größenordnung von etwa  $10^{-4}$  eine Bestimmung mit genügender Genauigkeit gestatten. Zahlreiche derartige photocolorimetrische Meßmethoden sind bekannt geworden. Die Meßtechnik konnte durch außerordentliche Fortentwicklung der colorimetrisch-photometrischen Meßgeräte wesentlich verbessert werden. Viele bereits im Grundprinzip bekannte Verfahren wurden nochmals überprüft und die Arbeitsbedingungen den vorliegenden Metallen oder Legierungen angepaßt, vor allem bezüglich der Meßmethodik. Es war die Aufgabe gestellt, für Zink 99/99 als Ausgangsmaterial für alle Zink-Legierungen einen brauchbaren Arbeitsgang für die kleinsten Verunreinigungen wie Wismut, Blei, Cadmium und Zinn nach photometrischen Prinzipien auszuarbeiten. Infolge der geringen Mengen z. B. an Eisen und Zinn in Aluminium „reinst“ überschneiden sich die Forderungen mit Zink 99/99, weshalb diese Verunreinigungen nochmals überprüft werden<sup>2)</sup>. Für die chemische quantitative Bestimmung kleiner und kleinster Beimengungen in Metallen und Legierungen ist eine Abtrennung von den im Überschuß vorhandenen Elementen nicht zu umgehen. Sie ist erforderlich, da Mindestkonzentration und Anreicherung der zu bestimmenden Elemente erreicht werden muß. Hier liegen bei vielen Spurenbestimmungen noch erhebliche Schwierigkeiten für die Trennungsoptionen. Für Zink können die Trennungsgänge von *Blumenthal*<sup>3)</sup> und *Enßlin*<sup>4)</sup> Vorbild sein. Für Aluminium ist die Trennung Aluminium und Zink von den gewollten und ungewollten Verunreinigungen als Aluminate bzw. Zinkate durch natron-alkalischen Aufschluß bekannt. Die Trennungsoptionen der genannten Metalle zu dieser Arbeit müssen einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben, da zuerst die Bestimmung der Elemente aus reinen Lösungen und die Grenzkonzentrationen festzulegen sind. Sodann hat sich die Untersuchung auf Störungen durch andere Elemente zu erstrecken. Nach der Wahl der zweckmäßigen Farbreaktion für die in Frage kom-

menden Elemente, insbesondere auf Eindeutigkeit und Empfindlichkeit, wurden Salzlösungen der Elemente Wismut, Blei, Cadmium, Eisen und Zinn in bestimmten Konzentrationen, beispielsweise je 1 mg = 1 cm<sup>3</sup>, angesetzt. In ein einzelnes Gefäß wurden pro Element der genannten Reihe 10 cm<sup>3</sup> überführt und zusammengestellt. Bei Entnahme von 5 cm<sup>3</sup> der Sammelösung enthielt diese Lösung 1 mg pro cm<sup>3</sup> von jedem Element. Die benutzten Reagenzien sind in Tab. 1 eingetragen, welche über das

Element					
Cadmium	Wismut	Eisen	Blei	Zinn	Reagens
+	—	—	—	—	Diphenylcarbazid
—	+	—	—	—	Thioharnstoff
—	—	+	—	—	Sulfosalicylsäure
—	—	—	+	—	Tetramethyldiamido-diphenylmethan
—	—	—	—	+	Kakothelin

Tabelle 1

Einfluß der gewählten Reagenzien auf die zu bestimmenden Metalle. (Erklärung: + positiv, — negativ)

Verhalten aller Elemente mit jedem der genannten Reagenzien Aufschluß gibt. Die Aufstellung setzt gleiche Mengen, im vorliegenden Falle 1 mg pro Element voraus, da nur mit Spuren gerechnet wird. In einzelnen Fällen sind auch mit 5fach überhöhten Zusätzen Versuche durchgeführt worden. Wie ersichtlich, sind die Reaktionen spezifisch.

Zur Messung der Farbreaktionen wurde das *Pulfrich*-Photometer (Fa. Carl Zeiss, Jena) herangezogen. Zur Bestimmung muß vorausgesetzt werden, daß die Färbungen dem *Lambert-Beerschen* Gesetz gehorchen. Durch Anwendung der HQE-Lampe in Verbindung mit den Hg-Filtern 436, 546 und 578 (siehe Mess. 431 und IV) erhält man absolut monochromatisches Licht. Es besteht die Möglichkeit, die Wellenlänge des Lichtes auszuwählen. Praktisch bevorzugt man den Wellenlängenbereich stärkster Absorption. Diese Vorzüge verleihen der absoluten Farbmessung eine hohe Genauigkeit. Bei der vorliegenden Arbeit sind auch Spezialküvetten eingesetzt worden, die bei kleinem Volumen-Inhalt eine große Schichthöhe aufweisen. Eingesetzte apparative Hilfsmittel dürfen dabei die absoluten Meßverfahren keinesfalls beeinträchtigen.

## Cadmium-Reaktion mit Diphenylcarbazid

*Feigl und Neuber*<sup>5)</sup> gelang der Nachweis von Cadmium mit Diphenylcarbazid und Zusatz von festem Natriumacetat (als Puffer) als Rotviolett-färbung. Der Nachweis auf Filterpapier als Tüpfelreaktion ist nach den angegebenen Bedingungen eindeutig. Bei der Reaktion im Reagenzglas stößt man auf Schwierigkeiten, vor allem bei einer Konzentrationsbestimmung. Bei dem Versuch, eine Kurve aufzustellen, ergab sich, daß die Reaktion äußerst pH-empfindlich ist. Für die Kurve selbst sind Werte in der Reihenordnung von 0,01 mg–0,1 mg für die Bestimmung an Cadmium vorgesehen. Hierzu wurden

1. 0,2375 g Cd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O auf 1000 cm<sup>3</sup> gelöst oder

2. 0,1 g metall. Cadmium (reinst v. Merck) mit einigen cm<sup>3</sup> Salpetersäure gelöst und wiederholt mit Essigsäure eingedampft. Das entstandene Cadmiumacetat wurde in dest. Wasser auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. In jedem Falle entspricht 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Cd. Der Versuch mit steigenden Mengen, und zwar

1. 0,01 mg Cd
2. 0,025 mg Cd
3. 0,05 mg Cd
4. 0,1 mg Cd

eine dem Gehalt proportionale Farbvertiefung zu erzielen, schlug fehl. Es wurden zwei Reihen angesetzt, und zwar einmal mit Natriumacetat und einmal ohne Puffer. In jedem Falle wurde 1 cm<sup>3</sup> 2%ige alkoholische Diphenylcarbazid-Lösung zugegeben.

<sup>5)</sup> F. Feigl: Qualit. Analyse mit Tüpfelreaktionen, Akad. Verlagsges. Leipzig 1935.

<sup>1)</sup> Vgl. für Feinzink 99/99 Din 1706; Zink-Taschenbuch, herausg. von der Zinkberatungsstelle G. m. b. H., Berlin, W. Knapp-Verlag, Saale.

<sup>2)</sup> E. Bischof u. G. Geuer, Metall u. Erz, 41, 57/63 [1944]; H. Blumenthal, ebenda, 37, 265 [1940]; H. Fischer u. G. Leopoldt, ebenda, 35, 86/88 [1938]; Enßlin, ebenda 37, 171/172 [1940]; W. Seith u. W. vor dem Esche, Z. Metallkunde 33, 81/83 [1941]; F. Wohlbach u. Gisela Lueg, ebenda, 32, 430/436 [1940]; vgl. auch Kortüm u. Finckh, „Über die Zink-Bestimmung mit Dithizon“, diese Ztschr. 37, 73 [1944].

<sup>3)</sup> H. Blumenthal, Metall u. Erz, 37, 32 [1944].

<sup>4)</sup> Enßlin, ebenda, 37, 171/172 [1940].

Der gemessene  $p_H$ -Wert entsprach 7,0. Der Versuch zeigt, daß der qualitative Nachweis von Cadmium möglich ist, jedoch quantitativ ist mit steigenden Mengen keine Unterschiedlichkeit der Färbung festzustellen. Die Empfindlichkeit zur Säurekonzentration wird dadurch gekennzeichnet, daß bei Zugabe von destilliertem Wasser die ursprüngliche violette Farbe verblaßt und zumeist verschwindet. Um diese  $p_H$ -Empfindlichkeit zu überbrücken, wurde die Lösung mit zwei Tropfen einer  $\frac{1}{5}$  n Natronlauge versetzt. Die Lösung wird orangefarbig und erreicht einen  $p_H$ -Wert von 8,0. Man läßt 10 min. einwirken und titriert vorsichtig mit  $\frac{1}{50}$  n Essigsäure zurück. Beim Umschlag zu rotviolett  $p_H$  6,8 bis 7 ist die maximale Farbtiefe erreicht. Da hierbei jedoch zumeist ein Niederschlag auftritt, ist eine Farbmessung undurchführbar. Es wurde gefunden, daß die Bedingungen zur Messung wesentlich günstiger liegen (Verhütung einer Ausfällung und Vertiefung der Färbung u. a.), wenn man an Stelle von Wasser Alkohol zum Auffüllen der 25 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben verwendet. Die  $p_H$ -Empfindlichkeit wird eingeeengt, und der Zusatz von Puffer kann unterbleiben. Die Farbreaktion zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit aus. Vor allem reagieren die abgestuften Cadmium-Salzlösungen streng nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

Zur genauen Einhaltung der  $p_H$ -Konzentration ist nach folgenden Richtlinien zu arbeiten: In einem 25 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben werden zuerst 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und dann 1 cm<sup>3</sup> des Reagens zugefügt. Zu dieser Lösung gibt man nach 1–4 (s. o.) eine abgemessene Menge der neutralen Cadmium-Lösung, wobei eine hellviolette Färbung entsteht,  $p_H = 7$ . Diese Lösung wird nunmehr mit 2 Tropfen  $\frac{1}{5}$  n Natronlauge auf orange Färbung  $p_H$  7,8 bis 8 gebracht. Man läßt 15 min stehen und titriert mit  $\frac{1}{50}$  n Essigsäure vorsichtig zurück. Eine Erklärung über die Einwirkung der Natronlauge auf Farbstoff und Cadmium-Salz kann noch nicht gegeben werden. Für die Zeitmessungen wurden folgende Extinktionen ermittelt (Bild 1):

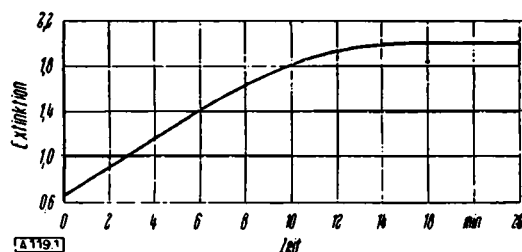


Bild 1  
Beständigkeit der Farbtiefe der Cadmium-Diphenylcarbazid-Lösung

Die Einwirkdauer ist also auf 15 min zu bemessen. Als Probelösung wurde 0,1 mg Cadmium nach den vorgenannten Bedingungen verwandt. Die maximale Farbtiefe wird bei  $p_H$  6,8–7,0 (violettrot) erreicht. In der gleichen Weise verfährt man mit einer Leerprobe, d. h. ohne Cadmium-Salz. Hier tritt dann bei der letzten Phase  $p_H$  6,8–7,0 Aufhellung der orangen Farbe ein. Diese Leerprobe dient bei der Messung als Kompensation. Es ist in jedem Falle zu vermeiden, unnötigen Überschuß an  $\frac{1}{50}$  n Essigsäure einzusetzen, da dann naturgemäß der maximale Farbwert unterschritten wird. Der Meßkolben wird schließlich mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und die Intensität der Farblösung nach weiteren 10 min gemessen (Bild 2.) (gemessen gegen eine Lösung ohne Cd-Salz.)

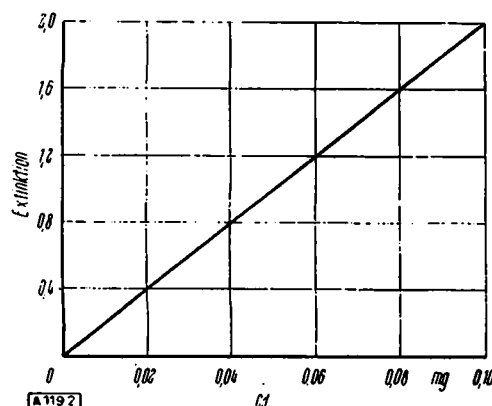


Bild 2  
Eichkurve für Cd-Diphenylcarbazid-Lösung

Entsprechend den Cadmium-Gehalten entsteht proportionale Extinktion. Die Messung wurde mit monochromatischem Licht (HQE Lampe) bzw. dem Hg-Filter 546 und der 1 m<sup>3</sup>-Küvette vorgenommen.

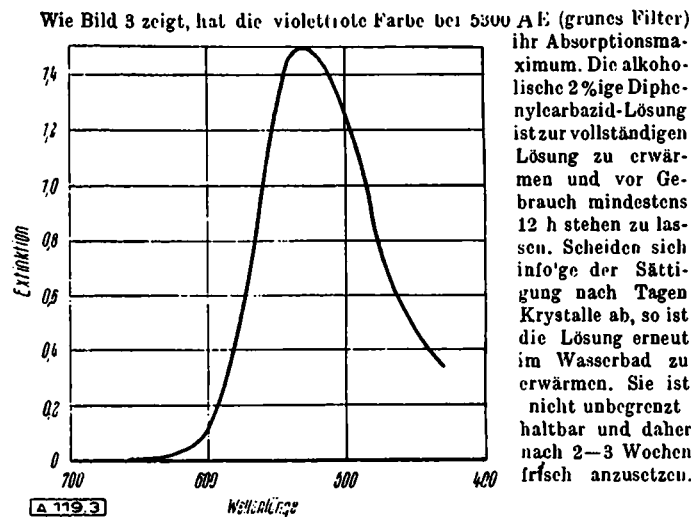


Bild 3  
Farbmessung der Cadmium-Diphenylcarbazid-Lösung

### Wismut-Reaktion mit Thioharnstoff

Zur Bestimmung der geringen Wismut-Mengen wurde die von C. Mahr<sup>6)</sup> erläuterte Farbreaktion mit Thioharnstoff ausgewählt. Auch andere Farbreaktionen, wie z. B. Kaliumjodid allein und in Verbindung mit Cinchonin<sup>7)</sup> wurden herangezogen. Die Suche nach weiteren brauchbaren Reagenzien verfolgt den Zweck, eindeutige und empfindliche Reaktionen für die vorgesehene Spurenbestimmung herauszustellen. Der Arbeitsgang soll so gestaltet sein, daß störende Begleitmetalle nicht erst ausgeschaltet bzw. „maskiert“ werden müssen. Von den bekannten Reagenzien wurde deshalb Thioharnstoff bevorzugt, da Verbindungen mit kleinen Mengen anderer Metalle wie Zinn, Blei, Cadmium und Eisen(II) keine Nebenfärbungen hervorrufen, wie aus der Arbeit von Mahr zu entnehmen ist. Die vorgenommenen Versuche (Tab. 1) bestätigen diese Feststellung. Thioharnstoff erzeugt eine hellgelbe Färbung (Komplexverbindung). Um den hydrolytischen Einfluß des Wassers in Verbindung mit Thioharnstoff zu überbrücken sowie den Konzentrationseinfluß der Salpetersäure für den Nachweis von Wismut festzulegen, ist von C. Mahr in der genannten Arbeit eine Vorschrift festgelegt worden. Danach ist gesättigte Thioharnstoff-Lösung mit einem Salpetersäure-Gehalt von 3–9% anzuwenden. In anderen Arbeiten<sup>8)</sup> sind weitere Bedingungen für die Bestimmung von Wismut ausgearbeitet worden.

Wir haben von metallischem Wismut (reinst Merck) ausgehend eine Lösung angesetzt, die auf 1 cm<sup>3</sup> = 0,01 mg Bi enthielt. Hiervon wurden 1, 2, 5, 10 cm<sup>3</sup> in einem 25 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben mit 1,25 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure und mit 2 g Thioharnstoff (kryst.) versetzt. Es bleibt auch die Möglichkeit, gesättigte Vorratslösungen herzustellen und nach Bedarf zuzusetzen. Die hier vorgeschlagene Menge der Reagenzien entspricht ebenfalls den Vorschriften der angeführten Literatur. Die erhaltene Gelbfärbung ist tagelang haltbar und konstant. Sie wurde deshalb zur Messung herangezogen. Unter Zuhilfenahme von HQE 40-Lampe (Quecksilberlicht) in Verbindung mit Hg-Filter 436 oder dem S-Filter 47 wurden folgende Extinktionen mit dem Pulfrich-Photometer gemessen:

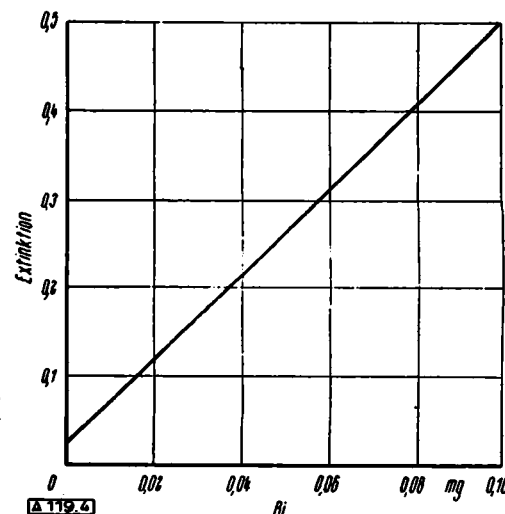


Bild 4  
Eichkurve für die Wismut-Thioharnstoff-Lösung. Gegen dest. Wasser in 50 mm-Küvette gemessen

<sup>6)</sup> C. Mahr, Z. analyt. Chem., 94, 161 [1933].

<sup>7)</sup> Feigl u. Neuber, Z. analyt. Chem. 62, 372 [1923].

<sup>8)</sup> Grossheim-Krysko, ebenda 121, 399 [1941]; A. Thiel: Absolutkolorimetrie, De Gruyter, Berlin 1939.

Bei den Messungen von Bild 4 wurden die E-Werte des Hg-Filters 436 zugrunde gelegt. Es entspricht die Proportionalität des Gehaltes mit der Farbtiefe dem Beerschen Gesetz. Bei Thiel<sup>9)</sup> wird bereits darauf hingewiesen, daß bei 462 Å der gelbe Farbkomplex ein Extinktionsmaximum aufweist. Dies bestätigt die durchgeführte Wellenlängenmessung (Bild 5).

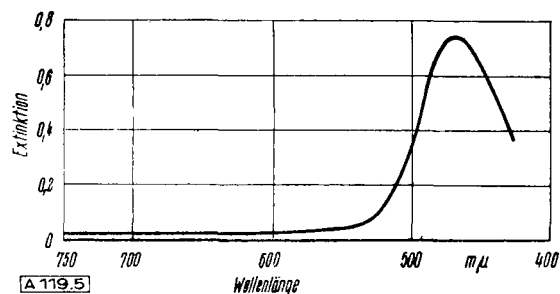


Bild 5 Farbmessung der Wismut-Thioharnstoff-Lösung

### Eisen-Reaktion mit Sulfosalicylsäure

Mit Sulfosalicylsäure wird unter bestimmten Bedingungen in saurer Eisen(III)-salz-Lösung eine rotviolette und in alkalischer Lösung eine gelbe Komplexverbindung gebildet. Die Farblösungen können wegen ihrer Empfindlichkeit zur Messung herangezogen werden, wobei die alkalisch-gelbe Lösung eine höhere Extinktion besitzt als die saure, rotviolette. Im Vergleich zur Kaliumrhodanid-Reaktion ist jedoch nur die alkalisch-gelbe Färbung in der Extinktionshöhe damit gleichwertig. A. Thiel<sup>9)</sup> hat bereits auf die pH-Empfindlichkeit der Sulfosalicylsäure-Reaktion hingewiesen. Dies betrifft vor allem die Farbintensität. Es wird empfohlen, mit Citratpufferung zu arbeiten, deren pH-Wert 1,93 betragen soll. Auch die Sulfosalicylsäure-Lösung muß durch Versetzen mit Natronlauge auf die Säurestufe 2 gebracht werden. Lange<sup>9)</sup> und Pfeiffer<sup>10)</sup> haben weiteres über die pH-Einstellung der erforderlichen Lösungen sowie über die Ausführungsbestimmungen beschrieben. Diese Gegebenheiten wurden nochmals durchgearbeitet und gefunden, daß die Extinktion vom pH-Bereich 1,6–2,6 keine Veränderung erfährt, wenn man wie folgt arbeitet:

Eine bestimmte Menge, z. B. 0,6 mg Eisen in schwach schwefelsaurer Lösung wird zuerst mit 5 cm<sup>3</sup> einer 1/n NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 5 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Sulfosalicyl-Lösung vom pH-Wert 2 in einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben versetzt. Hierzu werden noch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung (3%ig) hinzugegeben und auf 100 cm<sup>3</sup> Volumen aufgefüllt. In dieser Weise wurde eine Reihe von Proben mit dem Eisen-Gehalt 0,6 mg, aber vom pH-Wert 1,6–2,6 sowie darunter und darüber hinaus mit Quecksilberlicht und dem Hg-Filter 546 gemessen.

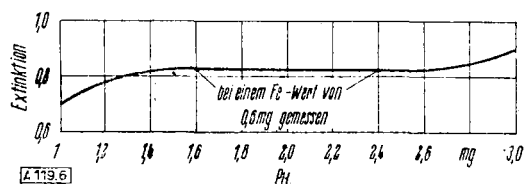


Bild 6 Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert

Unterhalb pH 1,6 wird die Farblösung rein violett. Die Extinktion wird entsprechend niedrig, oberhalb pH 2,8 mehr rotgelb. Dies ist verbunden mit Extinktionserhöhung. Hier tritt die Lösung allmählich in den alkalischen Zustand über. Bei Pufferung mit Citrat erfolgt eine Aufhellung sämtlicher pH-Bereiche nach violett, da die Pufferlösung auf pH 1,93 eingestellt ist. Somit bleibt die Bestimmung mit oder ohne Pufferung pH-abhängig, und zwar wird das Gebiet bei pH 2,0–2,2 das günstigste sein. Man kann so vorgehen, daß die Untersuchungslösung im angezeigten Gebiet vom pH 1,6 bis 2,6 gebracht wird. Hierdurch wird die Citratpufferlösung überflüssig. Zur Aufstellung des rotvioletten Farbkompleses bzw. einer solchen Kurve werden 0,025, 0,5, 0,1, 0,2 und 0,4 mg Versuchslösung bei einem Bereich von pH 2,2 mit 5 cm<sup>3</sup> einer 2 n Ammoniumchlorid-Lösung, 5 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Sulfosalicylsäure-Lösung vom pH-Wert 2,0 und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. (Versuchslösung: 0,1 g reines Eisen wird mit wenigen cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure 1:10 gelöst und auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Fe).

Nr.	cm <sup>3</sup> Versuchslösung	mg pro 100 cm <sup>3</sup>	E	% Eisen	pH	Bemerkungen
1	0,25	0,025	0,04	0,0025	2,0	Gemessen mit Hg-Licht entsprechend Filter Hg 546
2	0,5	0,05	0,08	0,005		
3	1,0	0,1	0,15	0,01		
4	2,0	0,2	0,30	0,02		
5	4,0	0,4	0,60	0,04	2,2	5 cm-Küvette

Tabelle 2

<sup>9)</sup> B. Lange: Kolorimetrische Analyse, Verlag Chem. G. m. b. H., Berlin.  
<sup>10)</sup> H. Pfeiffer, Z. analyt. Chem. 126, 81 [1944].

Die in Tab. 2 aufgeführten Versuchslösungen wurden nunmehr in einer weiteren Reihe mit je 10 g Natriumacetat versetzt. Hierbei verlagert sich der pH-Bereich bei allen Proben zu etwa 6,5. Die entstehende Gelbfärbung entspricht der Konzentration.

Nr.	cm <sup>3</sup> Versuchslösung	mg pro 100 cm <sup>3</sup>	E	% Eisen	pH	Bemerkungen
1	0,025	0,025	0,11	0,0025	etwa 6,5	Gemessen mit Hg-Licht entsprechend Filter Hg 436 5 cm-Küvette
2	0,05	0,05	0,23	0,005		
3	0,1	0,1	0,45	0,01		
4	0,2	0,2	0,86	0,02		
5	0,4	0,4	1,70	0,04		

Tabelle 3

Dabei tritt durch die Gelbfärbung bzw. durch die Absorption bei 436 mμ (blaues Licht) eine Extinktionszunahme auf. Durch die Zugabe von Natriumacetat (Puffer) ist es ermöglicht, den rot-violetten Komplex oder den gelben Komplex zu benutzen (Bild 7). In jedem Falle ist, wie aus den Kurven er-

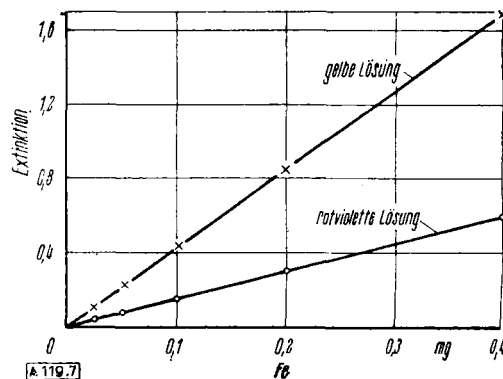


Bild 7

Eichkurven für die Eisensulfosalicylsäure-Lösung

sichtlich, die Extinktion proportional der Konzentration. Auch für die Herstellung der gelben Komplex-Lösung mit Natriumacetat ist pH-Ausgangspunkt 2,0–2,8. Unter pH 1,6 und über pH 2,8 besteht ein Unterschied in der Extinktion (Tabelle 4).

Nr.	pH	E		pH	E	Bemerkungen
1	1,2	0,56	Zugabe von Natriumacetat	unt. 6,2	1,65	8 Versuchs-Lösungen 0,4 mg
2	1,6	0,59		6,2	1,68	
3	2,0	0,60		6,6	1,70	
4	2,2	0,60		6,6	1,70	
5	2,5	0,60	für alle Proben	6,6	1,70	Gruppe 2 nach Zusatz von Natriumacetat mit Hg 436 gemessen
6	2,8	0,60		6,6	1,70	
7	3,0	0,61		6,6	1,73	
8	3,7	0,63		6,6	1,80	
Gruppe 1				Gruppe 2		

Tabelle 4

Erkenntlich ist eine Differenz der Extinktion, wenn in der Ausgangslösung pH 1,6 unterschritten oder pH 2,8 überschritten wird. Damit trifft diese auch für den gelben Farbkomplex zu. Wie Bild 8 zeigt, befindet sich das Ab-

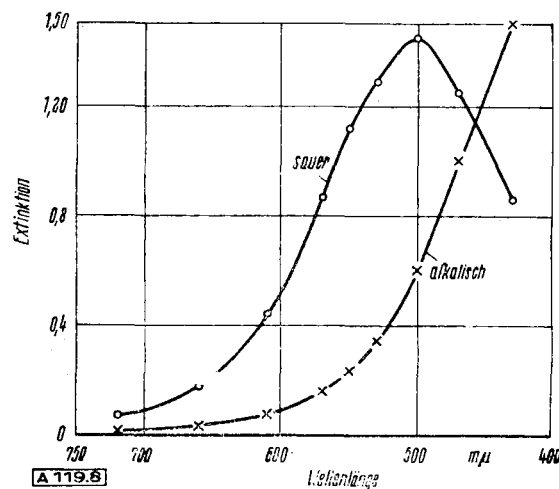


Bild 8

Farbmessung der Eisen-sulfosalicyl-Lösung

sorptionsmaximum der Rot-violett-Färbung bei 505, womit zur Messung Hg 546 als das nächstliegende Filter herangezogen werden kann. Im Vergleich hierzu befindet sich der gelbe Farbkomplex noch unter dem Absorptionsmaximum 430 Å. In beiden Fällen wird gegen reines Wasser gemessen.

## Blei-Reaktion mit Tetramethyl-diamidodiphenylmethan

Es mußte eine Farbreaktion gefunden werden, die es gestattete, Gehalte in der Größenordnung von 0,0025%–0,01% und darüber hinaus methodisch zu erfassen. Die Reaktion mit Schwefelwasserstoff schied aus, da auch noch andere der vorliegenden bzw. zu untersuchenden Komponenten hiermit ein kolloides Sulfid bilden. Von bekannten Reagenzien, die eine empfindliche Farbverbindung mit Blei eingehen, sind u. a. Benzidin und Tetramethyl-diamidodiphenylmethan in der Literatur genannt. Letzteres scheint nach den vorgenommenen Versuchen spezifisch und daher günstiger zu sein. Die qualitative Anwendung der beiden Reagenzien wird von Feigl und Neuber<sup>7)</sup> näher beschrieben. Die Arbeit von Trillat<sup>11)</sup> benutzt die Blaufärbung, die Bleidioxid in essigsaurer Lösung mit Tetramethyl-diamidodiphenylmethan gibt. Bei sehr kleinen Mengen ist darauf zu achten, daß die Autoxydation der Bleisalz-Lösung zu Bleidioxid quantitativ ausgeführt wird. Es wurde festgestellt, daß 0,025 mg in 1–2 cm<sup>3</sup> Lösung als braune Verbindung nach Oxydation noch erkannt wird. Klostermann<sup>12)</sup> sowie A. Hecke, P. Schmidt und M. Klostermann<sup>13)</sup> wählten zur Oxydation Natriumhypochlorit oder Brom. Sie bevorzugten gleichfalls Tetramethyl-diamidodiphenylmethan zur Blaufärbung. Es wurde gefunden, daß die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ammoniak in kleinem Glasgefäß (z. B. 10 cm<sup>3</sup> Meßkolben) gut zu erkennen ist. Dies trifft für vorgelegte neutrale Bleisalz-Lösungen von 0,025 mg und höher zu. Da dies auch augenscheinlich ist, wurde die von Feigl und Neuber beschriebene Oxydation in vorliegenden Untersuchungen vorgezogen.

Die Bleisalze werden bei 1–2 cm<sup>3</sup> Volumina in neutraler Lösung zuerst mit 3–4 Tropfen einer 10%igen Ammoniak-Lösung und dann mit 1–3 Tropfen einer ganz schwachen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt. Es ist zu empfehlen, mit möglichst neutralen Lösungen zu arbeiten, da bei Anwesenheit saurer Bleisalze die Oxydation in ammoniakalischer Lösung erschwert ist. Vorhandenes Blei ergibt Braunfärbung. Betont sei, daß die Wasserstoffsuperoxyd-Lösung nicht zu stark gewählt wird, da bei zu hohem Überschuß an Sauerstoff die Fällung des Dioxids gestört wird. Durch vorsichtiges Erwärmen der Fällung auf dem Wasserbade oder nicht zu heißer Heizplatte werden überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak vertrieben, damit keine zusätzliche Blaufärbung auftreten kann. Voraussetzung ist die Blei-Freiheit der verwendeten Reagenzien und Gläser. Die erwähnte Fällung des Bleidioxids im 25 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben wird mit konz. Essigsäure in Lösung gebracht und hierzu 1 cm<sup>3</sup> einer essigsäuren Tetramethyl-diamidodiphenylmethan-Lösung (1 g Salz + 15 cm<sup>3</sup> Essigsäure + 85 cm<sup>3</sup> dest. Wasser) zugesetzt. Es erfolgt konzentrationsrichtige Blaufärbung der Lösung. Die Vergleichs-Lösung wurde durch Lösen von 0,1831 g Bleiacetat auf ein Liter dest. Wasser hergestellt. Es ist erforderlich, mit einigen Tropfen Essigsäure zu versetzen, da sonst keine klare Lösung erhalten wird. Der pH-Wert 6,0 ist anzustreben, 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung enthält 0,1 mg Blei. 0,025, 0,05, 0,1, 0,15 mg der Vergleichslösung werden in einem 25 cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit 3 Tropfen 10%igem Ammoniak, 2–3 Tropfen einer schwachen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt und dann erwärmt. Nach Vertreibung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak wird abgekühlt und mit 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure und 1 cm<sup>3</sup> Reagens versetzt. Nach Abkühlung wird mit Essigsäure vollständig zur Marke aufgefüllt und die entstandene Blaugrünfärbung gemessen. Auffüllen der Kolben mit Wasser führt zur vollständigen Entfärbung, wogegen bei konz. Essigsäure die einmal erhaltene Farbe tagelang konstant bleibt.

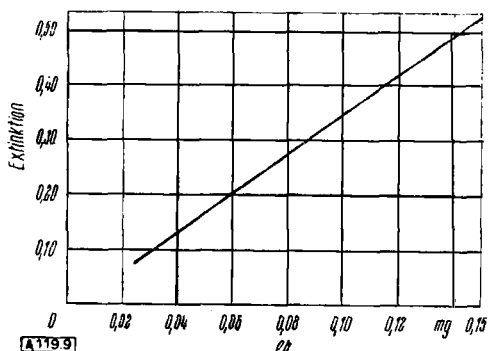


Bild 9 Eichkurve für die Blei-Tetramethyl-diamidodiphenyl-Lösung

Zur Kompensation wird eine Lösung verwandt, die nach dem vorliegenden Arbeitsgang dieselben Reagenzien enthält, jedoch ohne Bleisalze. Wie Bild 10 zeigt, wird das höchste Absorptionsmaximum im Wellengebiet 610 Å erreicht. Als monochromatisches Filter wurde Hg 578 gewählt, das diesem Gebiet am nächsten liegt. Benutzt wurde eine 5-cm-Küvette.

## Zinn-Reaktion mit Kakothelin

Die photometrische Bestimmung sehr kleiner Zinn-Mengen kann in Form von Zinn(II)-chlorid-Lösung plus Toluol-3,4-dithiol oder Kakothelin direkt oder mit Dimethylglyoxim indirekt

<sup>11)</sup> Trillat, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 136, 1205 [1903].

<sup>12)</sup> Klostermann, Naturwiss. 14, 1117 [1926].

<sup>13)</sup> A. Necke, P. Schmidt, M. Klostermann, Dtsch. Med. Wschr. 52, 1855–1856 [1926].

vorgenommen werden. Hierüber wird im einzelnen in der einschlägigen Literatur berichtet<sup>9–14)</sup>. Durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff, wobei Zinn(II)-Verbindungen mit Bromwasser

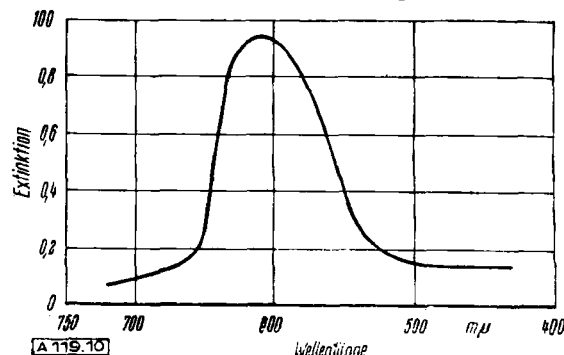


Bild 10 Farbmessung der Blei-tetramethyl-diamidodiphenylmethan-Lösung

oder Wasserstoffsuperoxyd autoxydiert werden, gelingt es Zinn(IV)-Ionen zu messen. Für die Bestimmung wird aber darauf verzichtet, da andere anwesende Elemente ebenfalls kolloide Sulfide bilden. Da die Zinn(II)-salze und -Lösungen das Bestreben haben, durch den Zutritt von Luftsauerstoff sich zu Zinn(IV)-Verbindungen umzubilden, besteht für die Haltbarmachung der Farbblösung eine gewisse Schwierigkeit. Die der Arbeit zugrunde liegenden Versuche erstreckten sich auf die Reagenzien von Toluol-3,4-dithiol sowie Kakothelin. Hierbei zeigte sich, daß die Erfassungsgrenze mit ersterem Reagens höher bzw. günstiger liegt und zwar 10 γ auf 25 cm<sup>3</sup> bei Dithiol, gegen 50 γ auf 25 cm<sup>3</sup> bei Kakothelin. Daher wurde zuerst versucht, Dithiol für den vorgesehenen Zweck zu verwenden. Nach ersten Anfangserfolgen mußte dies jedoch unterbleiben, da die Beschaffung und die Selbstherstellung zur Zeit schwierig ist. Zur weiteren Ausarbeitung wurde deshalb Kakothelin herangezogen. Bei der Verbindung Zinn(II)-salz-Lösung-Kakothelin wird nach der Literatur

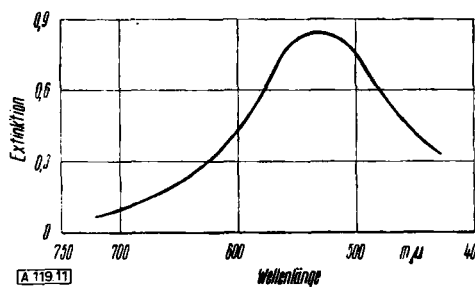


Bild 11 Farbmessung der Zinn-Kakothelin-Lösung

eine Amethystfarbe erhalten. Nach den vorliegenden Versuchen muß eher von einer Violettfärbung, gesprochen werden, deren Farbmaximum bei 532 Å liegt.

Diese Färbung kann zur Messung herangezogen werden, wenn das Farbmaximum längere Zeit stabil bleibt. Durch Zusatz von Hydrazinsulfat wird diese Bedingung vollständig erfüllt, wogegen ohne Zusatz ein Verblässen der Farbblösung schon nach 10 min eintritt. Diese Stabilität, verbunden mit dem Einfluß der Salzsäure-Konzentration, ist nach den Versuchen in Tab. 5 (vgl. S. 103) zusammengestellt.

Es wurden 0,3 mg Zinn entsprechende Zinn(II)-Lösungen nach Zusatz von 0,8 cm<sup>3</sup> einer 0,10%igen wäßrigen Kakothelin-Lösung ohne und mit Hydrazinsulfat angesetzt. Die Zugabe von 15 g Hydrazinsulfat erfolgt zur Vorratslösung, womit die Haltbarmachung nur in dieser Weise auszuführen ist. Aus den vorliegenden graphischen Darstellungen wird erkenntlich, daß bei Zusatz von Hydrazinsulfat (Bild 12) gegenüber ohne Zusatz von Hydrazinsulfat und in Verbindung mit einer Salzsäure-Konzentration von 5 Volum-Prozent (Bild 13) die günstigste Stabilität der Farbblösung erzielt wird. Bei einer zu hohen Acidität, z. B. 20 Volum Prozent Salzsäure wird das Farbmaximum gar nicht erreicht, auch ist die Lösung wenig stabil. Bei der niedrigsten Salzsäure-Konzentration dieses Versuches, 1 Volum-Prozent, wurde festgestellt, daß die Entwicklung der Färbung etwa nach 5 min vollständig ist, wogegen bei 5 Volum-Prozent und höher dies schon nach 30 sec der Fall ist. Aus diesen Gründen wurde für alle weiteren Untersuchungen eine Lösung in letztgenannter Acidität herangezogen. Oxydierende Agenzien und solche, die Nebenfärbungen hervorrufen können, dürfen bei der Messung nicht zugegen sein. Für den Analysengang der Zinn-Legierungen

<sup>14)</sup> Merck, Darmstadt: Organische Metallreagenzien.

HCl		Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E
1%	mit Hydrazinsulfat	0	0,92	190	0,91	250	0,91	340	0,91	440	0,90	1390	0,92
	ohne Hydrazinsulfat	0	0,84	60	0,45	150	0,33	250	0,28	—	—	1200	0,25
5%	m. H.	0	0,93	30	0,93	90	0,93	250	0,92	1090	0,93	1590	0,92
	o. H.	0	0,92	30	0,83	60	0,74	90	0,36	205	0,15	—	—
10%	m. H.	0	0,93	60	0,93	150	0,93	210	0,93	330	0,90	465	0,75
	o. H.	0	0,92	60	0,43	150	0,26	210	0,16	330	0,07	—	—
20%	m. H.	0	0,68	60	0,56	120	0,38	1080	0,15	—	—	—	—
	o. H.	0	0,35	60	0,31	120	0,24	1080	0,00	—	—	—	—

Z = Zeit in Minuten; E = Extinktion

Tabelle 5

sowie Aluminium ist bei Vorlage einer Zinn(II)-chlorid-Lösung mit einer Störung nicht zurechnen (s. Tab. 1).

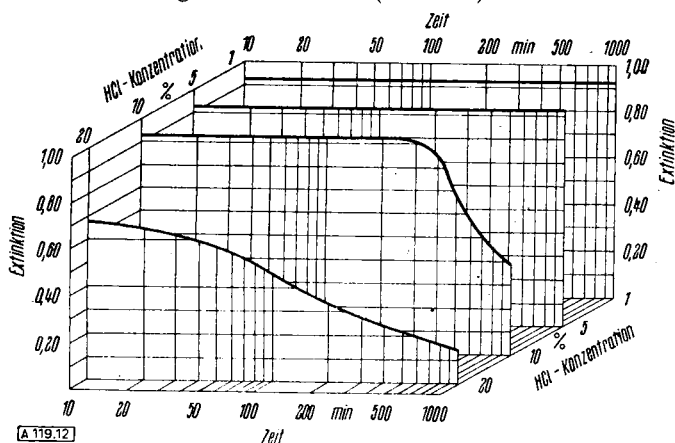


Bild 12

Einfluß von Hydrazinsulfat und HCl-Konzentration auf die Extinktion

Die Eigenfärbung der Kakothelin-Lösung braucht bei der Messung nicht kompensiert zu werden, da der Filter-Schwerpunkt mit dem der ermittelten Wellenlänge für die Zinn-Kako-

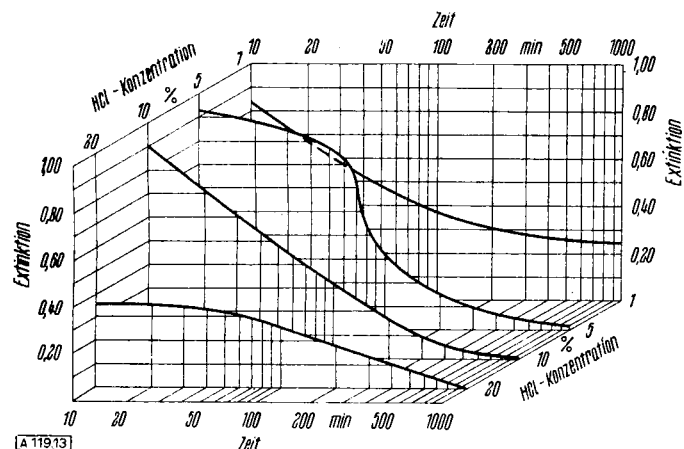


Bild 13

Einfluß der HCl-Konzentration ohne Hydrazinsulfat auf die Extinktion  
thelin-Lösung 532 Å zusammenfällt. Diese Eigenfärbung zwingt aber dazu, nur eine bestimmte Menge Reagens zu benutzen. Bei Versuchen wurde festgestellt, daß ein Überschuß an Kakothelin-Lösung mit der Zinn(II)-chlorid-Lösung eine Mischfarbe bildet und zwar aus der violetten Reaktionsfarbe und der Gelbfärbung der Kakothelin-Lösung. Je mehr man den Zusatz an gelber Reagenslösung steigert, im selben Maße wird sich eine Farbabstufung von violett zu rotviolett über rot und schließlich zu gelb ergeben. Diese Farbbänderung bewirkt (vgl. Bild 14) ein Absinken der Extinktion, da für diese Farbtönung Filter mit kleiner Wellenlänge erforderlich wären. Um die genaue Menge Kakothelin-Lösung 0,10%ig zu ermitteln, titriert man langsam die Zinn(II)-chlorid-Lösung, bis eine violette Farbsättigung erreicht ist. Da die Konzentration sich der Kakothelin-Konzentration proportional verhält, wäre diese Titration eine annähernd quantitative Methode zur Erfassung der Zinn-Menge. Die minimale und maximale Menge an Kakothelin-Lösung läßt innerhalb der violetten Sättigung eine Toleranz zu, die aber ohne Einfluß

auf die Extinktion ist. In Bild 14 wird durch den Anstieg der Geraden die beginnende Violettfärbung bis zur Violettsättigung

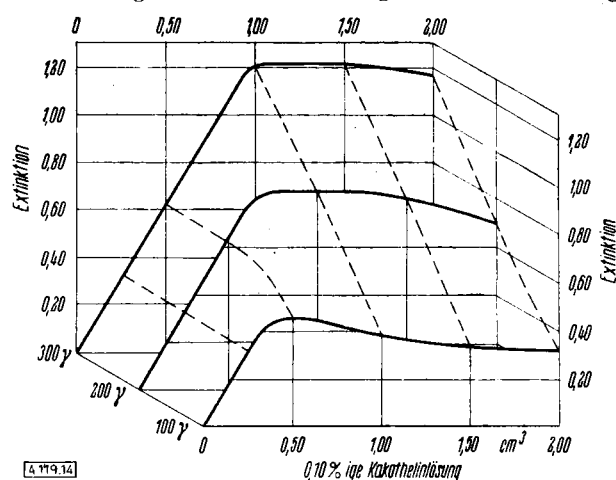


Bild 14

Abhängigkeit der Extinktion von der Menge der Kakothelin-Lösung

dargestellt. Jeder der abzweigenden waagerechten Äste verbildlicht den Bereich der violetten Sättigung für eine bestimmte Zinn-Konzentration. Aus den dargelegten Gründen kann die photometrische Messung vorgeschlagen werden.

In einem 1000 cm³ fassenden Kolben werden zuerst 15 g Hydrazinsulfat eingewogen, mit 100 cm³ dest. Wasser + 50 cm³ Salzsäure, konz., versetzt und hierzu 0,1901 g Zinn(II)-chlorid ( $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) zugewogen. Durch weitere Zugabe von dest. Wasser wird das Salz aufgelöst und der Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Restkristalle an Hydrazinsulfat in der Lösung sind ein Zeichen von Kaltsättigung, 1 cm³ entsprechen 0,1 mg Sn. Von dieser Lösung wurden 25, 50, 100, 200 und 300 γ an Zinn in einem 25 cm³ Meßkolben in der angegebenen Weise titriert bis zur violetten Sättigung. Es gelang so die Eichkurve für die Zinn-Kakothelin-Lösung zu erhalten (Bild 15), die später als Richtlinie bei der Titration benutzt werden konnte. Gemessen wurde mit Hg-Licht, entsprechend Hg-Filter 546, in einer 5 cm-Küvette gegen reines Wasser.

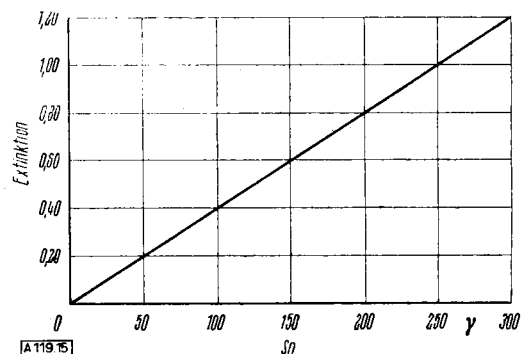


Bild 15

Eichkurve für die Zinn-Kakothelin-Lösung. Gegen reines Wasser gemessen bei 546 Å

Eine zweite Reihe der angeführten Zinn-Mengen wurde jeweils mit 1,2 cm³ Kakothelin-Lösung 0,10%ig versetzt. Auch hierbei wurden die angezeigten Extinktionen gemessen. Es wurde dabei jeweils die erhaltene Violettfärbung nach Maßgabe der Konzentration herausfiltriert. In beiden Fällen sind Konzentration und Extinktion proportional und gehorchen dem Beerschen Gesetz.

Eingeg. am 19. April 1948.

[A 119]