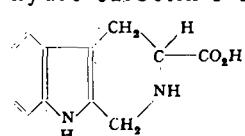


schnellwandernde Komponente erkennen, die mit Ninhydrin gelbe Farbreaktion gibt und der die Struktur einer Tetrahydro-carbolin-3-carbonsäure zugeschrieben wird. Hier



hat sich das primäre Reaktionsprodukt mit dem Aldehyd durch Ringschluß stabilisiert. In gleicher Weise scheinen auch aus Ketonen und den aromatischen Aminosäuren heterocyclische Säuren zu entstehen, die mit Ninhydrin viel schwächere und anders getönte Farbreaktionen als die Ausgangsaminosäuren geben. Sie tauchen deshalb bei der im normalen Proteinhydrolysat vorliegenden Konzentration im Papierchromatogramm gar nicht auf. Die anderen Aminosäuren wandern vielleicht in Form der Schiffischen Basen und verlieren die Carbonyl-Komponente beim Trocknen der Chromatogramme.

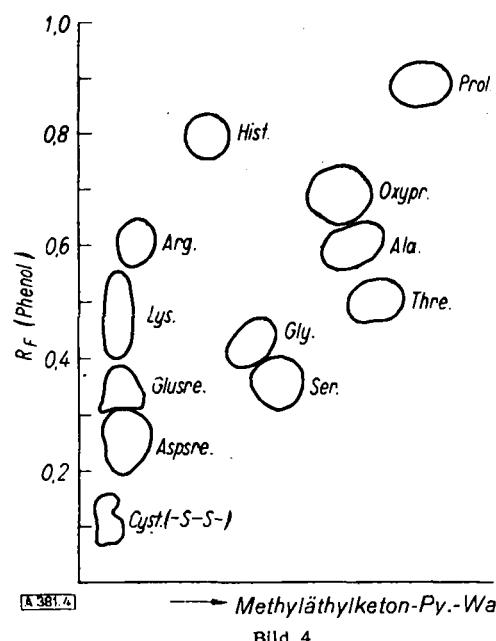


Bild 4

Die im Chromatogramm (Bild 3) vor dem Valin befindlichen Eiweißbausteine lassen sich in der zweiten Dimension aufsteigend mit Phenol-Wasser vollständig trennen, wie aus Bild 4 ersichtlich ist.

Zu einer Gesamtanalyse mußten deshalb noch die drei verschwundenen aromatischen Aminosäuren in einfacher Weise nachzuweisen sein. Wir haben deshalb die Brauchbarkeit der Reaktion mit Zimtaldehyd-HCl zum Nachweis des Tryptophans in Papierchromatogrammen genauer untersucht. Wie be-

reits bei unseren Arbeiten über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes berichtet¹²⁾ und von H. Dilger in seiner Dipl.-Arbeit über die Farbreaktionen auf Indol-Verbindungen eingehend untersucht wurde, besteht eine sehr empfindliche Nachweisreaktion dieser Substanzklasse darin, daß man das Papierchromatogramm mit einer 1 proz. Lösung von frisch destilliertem Zimtaldehyd in Methanol besprüht und nach dem Verdunsten des Methanols in eine möglichst konzentrierte Atmosphäre von HCl-Gas bringt. Dabei entsteht aus Tryptophan ein dunkel rotbrauner Farbstoff, der noch beim Vorliegen von 5 γ Tryptophan gut zu erkennen ist. Zu seinem Nachweis in Aminosäure-Gemischen muß eine Papierchromatographie vorausgehen. Dazu ist als Lösungsmittel ganz verdünnte (ca. m/50) wäßrige Salzsäure gut geeignet¹³⁾. Darin wandern alle Aminosäuren mit großem R_F (ca. 0,9), Phenylalanin und Tyrosin mit R_F ca. 0,8, während Tryptophan als einzige mit R_F 0,7 zurückbleibt. Es läßt sich dann nach einer solchen Chromatographie mit der Zimtaldehyd-Reaktion in tryptischen oder alkalischen Hydrolysaten der gewöhnlichen Proteine (von 0,5% ab), auch nach erfolgter Sichtbarmachung der Aminosäuren mit Ninhydrin, gut nachweisen. Als weitere natürliche Aminosäuren, die mit Zimtaldehyd nach Färbung mit Ninhydrin eine violett-braune Reaktion geringerer Empfindlichkeit geben, wurden das Prolin und Oxyprolin gefunden, deren spez. Nachweis auf diese Weise ebenfalls gelingt. Oxytryptophan gibt in höherer Konzentration als Tryptophan eine gelbe Farbreaktion.

Nimmt man weiterhin die Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure zu Hilfe, so gelingt im geschilderten Chromatogramm auch der Nachweis des Tyrosins, das ja vom störenden Tryptophan getrennt ist. Auch mit der Fluorescein-Sprühmethode ist Tyrosin erkennbar, besonders wenn man das Sprühreagens in n/10 Natronlauge anwendet, weil dann die stärkere UV-Absorption des Tyrosin-phenolat-Ions zur Wirkung kommt. Phenylalanin entgeht wegen seiner relativ schwachen Absorption diesem Nachweis. Um die aromatischen Aminosäuren sicher zu finden, chromatographiert man am besten zweidimensional. Hier eignet sich als erstes Lösungsmittel 95 proz. Methanol, worin die genannten Aminosäuren mit R_F 0,33 (Try), 0,44 (Tyr) und 0,54 (PhAl) voneinander getrennt werden. In zweiter Dimension führt eine Mischung aus 75 Vol. sec. Butanol und 15 Vol. 85-%iger Ameisensäure und 10 Vol. Wasser zur Abtrennung von den Begleitern. Hierbei bleiben von den schnell wandernden Aminosäuren nur Leucin-Isoleucin zusammen¹⁴⁾.

Eingeg. am 21. August 1951

[A 381]

¹²⁾ Th. Wieland, L. Wirth u. E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 564, 152 [1949].

¹³⁾ Private Mitt. von Dr. S. Moore, New York.

¹⁴⁾ Versuche von Fr. Sitzius.

Analytisch-technische Untersuchungen

Betriebsanalytische Bestimmung geringer Eisen-Gehalte in Zink und Aluminium

Von Dr. E. EBERIUS, A.-G. für Zink-Industrie vorm. Wilhelm Grillo, Duisburg-Hamborn

Es wird die photometrische Bestimmung von Eisen in Zink und Aluminium mit Sulfosalicylsäure beschrieben.
Das Verfahren wurde für Serienuntersuchungen ausgearbeitet.

Bestandteile unter 0,01% beeinflussen bekanntlich in vielen Fällen die Eigenschaften von Metallen und Verbindungen entscheidend. Daher ist ihre schnelle, quantitative Erfassung vor und während der Verarbeitung wichtig. Bei dem viel verwendeten Feinzink mit 99,995% Zink-Gehalt darf die Summe der meist aus Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium und Eisen bestehenden Verunreinigungen nicht mehr als 0,005% betragen. Der Eisen-Gehalt liegt bei ca. 0,001% und darunter, ist also gewichts- und maßanalytisch erst durch Einwaagen von 200 g und darüber zu erfassen, was Stunden erfordert. Ähnliches gilt für die Bestimmung des Eisens in Reinaluminium und Aluminium-Legierungen. Spektrographie und Polarographie helfen nicht wei-

ter, weil die Eisen-Konzentration unter der für die störungsfreie Erfassung notwendigen Grenze liegt.

Es wurde nach einer Methode gesucht, die die Bestimmung von einigen Hundertstel bis Zehntausendstel % Eisen in Minuten ermöglicht.

Bei der Durchmusterung der zur Verfügung stehenden Verfahren verblieben als genügend robust und handlich die kolorimetrischen bzw. photometrischen Methoden (Unterscheidung kolorimetrischer von photometrischen Methoden¹⁾), die auch die für den vorliegenden Fall notwendige Genauigkeit zu besitzen schienen.

¹⁾ G. Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer-Verlag 1948.

Photometrische Eisen-Bestimmungen

Von ca. 25 Reagenzien, die mit Eisen-Ionen quantitativ auswertbare farbige Lösungen geben, kamen fünf Substanzen in die engere Wahl: α , α' -Dipyridil, o-Phenanthrolin, Salicylsäure, Thiocyanat (Rhodanid) und als weniger empfindlich Sulfosalicylsäure.

Das α , α' -Dipyridil ist wegen seiner hohen Empfindlichkeit, vorzüglichen Farbbeständigkeit und Unbeeinflussbarkeit in einem weiten p_H -Bereich nach A. Thiel und E. van Hengel²⁾ das gegebene Reagens für die „einfachste und empfindlichste, von Störungen am wenigsten beeinflußte aller optischen Eisen-Bestimmungsmethoden“. Da es nur mit zweiwertigen Eisen-Ionen reagiert, bedingt es den Zusatz von Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit, Hydroxylamin oder Hydrochinon, wodurch evtl. unbekannte kleine Eisenmengen eingeschleppt werden. Mit Zink bildet es schon ab fünffachem Zink-Überschuß über das Eisen Komplex-Verbindungen unter Ausblassen der Eisen-Farbe und Verbrauch des teuren Reagens. Damit scheidet das α , α' -Dipyridil genau so wie das ihm sehr ähnliche, hochempfindliche o-Phenanthrolin aus.

Salicylsäure ist zwar nach I. T. Woods und M. G. Mellon³⁾ ca. sechsmal unempfindlicher als die vorgenannten Reagenzien, besitzt aber den Vorzug, auf Eisen(III)-Ionen anzusprechen. Leider sind Farbtiefe und Farbton des amethyst-farbenen Eisenkomplexes vom p_H und der Reagenskonzentration stark abhängig. M. Kortüm-Seiler⁴⁾ und G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler und B. Finkh⁵⁾ haben eingehende Untersuchungen über die photometrische Verwendbarkeit des Eisensalicylat-Komplexes zur Bestimmung des Fluors- und des Phosphats auf Grund des Ausblechens der Färbung durch gelöste Fluoride und Phosphate angestellt. Bei Nacharbeit der Angaben über den Einfluß der Säure-Konzentration konnten wir das starke Verblasen unterhalb und oberhalb von p_H 2,7, dem p_H -Bereich der maximalen Lichtabsorption, bestätigen (Bild 1), ohne eine Möglichkeit aufzufinden, die Extinktion über mehrere p_H -Intervalle konstant zu halten. Versuche, mittels des vorgeschlagenen γ -Dinitrophenols den p_H -Wert einzustellen, milderten, aber beseitigten diesen Mißstand nicht. Schon geringe, bei Serienuntersuchungen unvermeidbare Abweichungen führten entweder zu untragbaren Schwankungen oder zu einer Komplizierung und Verlängerung des Analysenablaufes. Hierzu gesellt sich noch die ungemeine Beeinflussbarkeit des Eisensalicylat-Komplexes durch Fremdzölze, so daß von einer Verwendung der Salicylsäure und ihrer Salze abgesehen werden mußte.

Das Thiocyanat (Rhodanid) wird wegen seiner hohen Empfindlichkeit viel angewandt. Seit Jahrzehnten werden in zahlreichen Veröffentlichungen die Störungen der Rhodan-kolorimetrischen Bestimmung kleinstter Eisen-Mengen behandelt. W. Hacker, A. Zimmermann und H. Rechmann⁶⁾ führen in einer eingehenden und die umfangreiche Literatur kritisch wertenden Arbeit als besonders zu beachtende Mängel an:

Abhängigkeit der Extinktion vom Gehalt an Thiocyanat, Säure und sonstigen Elektrolyten; Inkonsistenz der Extinktion als Funktion der drei Faktoren Zeit, Zusammensetzung der Lösung und Belichtung.

Auch die oft empfohlene Verwendung eines stabilisierenden, hohen Aceton-Zusatzes zur farbigen Lösung oder Ausschütteln mit Äther liefert keine befriedigenden Ergebnisse.

Mit Sulfosalicylsäure soll man nach L. N. Lapin und W. E. Kill⁷⁾ eine ebenso empfindliche Reaktion wie mit Thiocyanat erhalten. Sie benutzen Sulfosalicylsäure zur Eisen-Bestimmung in Wässern und Abwässern, wobei weder die Ionen des Zinks, des Aluminiums, der Alkalien, der Erdalkalien und der Halogene noch Nitrat, Sulfat und Phosphat stören sollen. Jedoch wurden diese Ergebnisse in der Literatur z. T. angezweifelt.

Die Brauchbarkeit der Sulfosalicylsäure

Mit Eisen-Ionen gibt Sulfosalicylsäure zwei verschiedenenfarbige Verbindungen: rot in saurer, gelb in alkalischer Lösung. Nach den in der Literatur sehr schwankenden Angaben ist die Gelbreaktion im Mittel ungefähr halb so empfindlich und die Rotreaktion $1/5$ so empfindlich wie die Thiocyanat-Reaktion. Für die qualitative Tüpfelreaktion fanden P. Wenger und R. Duckert⁸⁾ die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2491 [1937].

³⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13, 551 [1941].

⁴⁾ Diese Ztschr. A 59, 159 [1947].

⁵⁾ Ebenda A 58, 37 [1945].

⁶⁾ Z. analyt. Chem. 129, 104 [1949].

⁷⁾ Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 112, 719 [1931].

⁸⁾ Helv. chim. Acta 27, 757 [1944].

Reagens	Empfindlichkeit		p_H	Färbg.
	Tüpfelplatte	Filterpapier		
Sulfosalicylsäure	0,1 γ Fe ^{III}	0,6 γ Fe ^{III}	sauer bis neutral	rot
K-Thiocyanat	0,06 γ Fe ^{III}	0,3 γ Fe ^{III}	sauer bis neutral	rot

Tabelle 1

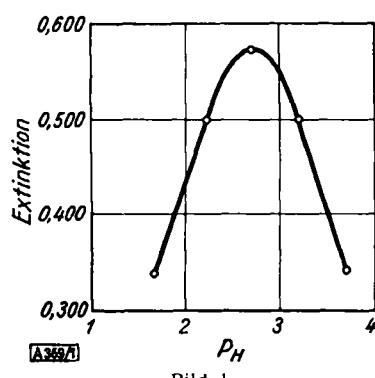


Bild 1

Abhängigkeit der Extinktion vom p_H der Eisen-Salicylsäure-Lösung

Danach besitzt die Rotreaktion sogar die Hälfte statt ein Fünftel der Empfindlichkeit der Thiocyanat-Reaktion.

Obgleich die Rotreaktion unempfindlicher ist und durch Schwankungen im p_H -Wert störungsanfälliger zu sein scheint als die Gelbreaktion, wird jene häufiger als diese verwandt. Tabelle 2 bringt nach den Autoren geordnet eine Zusammenstellung der Absorptionsmaxima als Hinweis auf die zum Photometrieren geeigneten Lichtfilter, den empfohlenen p_H -Wert, die erforderliche Sulfosalicylsäure -Menge und das Material, in der das Eisen bestimmt wurde.

Arbeit Nr. (s. unten)	Maxima der Absorption Å	Farbe rot p_H	Farbe gelb p_H	Zusatz an SSS g/100 ml	Verwendet zur Bestimmung des Eisens in
1	5050/4240	1,7	6,8	0,4/0,3	Gebrauchswasser
2	—	1,93	12,0	0,5/0,4	—
3	—	3,5—4,0	—	0,5	Leichtmetall
4	—	—	—	—	Leichtmetall
5	—	3,6—4,6	—	—	Aluminium
6	—	4,4	—	5—10	Aluminium
7	5000/4600/4290	1,5—5,0	8,2	—	—
8	5050/4300	1,6—2,2	6,6	0,5	reinen Lösungen

Tabelle 2
(SSS = Sulfosalicylsäure; — bedeutet: keine Angaben)

Ergänzend wird zu den einzelnen Arbeiten angegeben:

1) A. Thiel und O. Peter⁹⁾. Das Beersche Gesetz gilt für die rote und die gelbe Lösung. Die rote Lösung verblaßt zwischen 6 und 24 h um ca. 2%, die gelbe ist stabil. Die rote Lösung spricht nur auf Fe^{III}, die gelbe auf Fe^I und Fe^{II} an. Die rote Lösung muß mit Kongopapier genau eingestellt werden. Es wird kein Puffer zugesetzt. Im Gebrauchswasser enthalten anorganische Salze stören nicht. Oxysäuren stören.

2) A. Thiel¹⁰⁾. Die rote Lösung wird mit Citrat, die gelbe mit Citrat und Borat gepuffert. In beiden Fällen wird erst nach 3 h gemessen. Mangan-Lion stören. Oxysäuren stören.

3) R. Bauer und J. Eisen¹¹⁾. Eindampfen oder Einstellen auf p_H 3,5—4,0 ist notwendig.

4) J. Nikitin¹²⁾. Beim Arbeiten in ammoniakalischer Lösung ist die Farbe von der Ammoniak-Konzentration unabhängig.

5) B. Guastalla und M. Testoni¹³⁾. Die üblichen Gehalte an Kupfer, Zink, Nickel, Chrom, Titan, Magnesium, Silicium und Nitrat in Lösungen von Leichtmetallen stören nicht.

6) V. I. Kusnetzov¹⁴⁾. Pufferlösung ist notwendig. Die Farbtöne der Vergleichs- und Probelösung müssen durch Zusatz von Reagenslösung einander angeglichen werden! Kupfer-Ion stört.

7) M. Kennard und C. R. Johnson¹⁵⁾. Sulfat stört, Phosphat bei p_H 5,5

8) G. Geuer¹⁶⁾. Die Extinktionen sind sehr p_H -empfindlich. Die p_H -Einstellung erfolgt in saurer Lösung ohne, in ammoniakalischer mit Puffer.

Tabelle 2 und Ergänzungen enthalten teils übereinstimmende, teils widersprüchvolle Angaben. Übereinstimmung besteht hinsichtlich der p_H -Abhängigkeit, aber Differenzen bestehen über den günstigsten p_H -Wert. Im sauren Gebiet differieren die Angaben zwischen 1,5 und 5,0, im alkalischen Gebiet zwischen 6,6 und 12,0. Teils wird gepuffert, teils wird der Zusatz eines Puffers für überflüssig erachtet. Die Sulfosalicylsäure-Konzentration liegt zwischen 0,3 und 10 g/100 ml. Eine Veränderung des Farbtönes scheint nicht allein auf die Säure-Konzentration, sondern auch auf den Gehalt an Sulfosalicylsäure zurückzuführen zu sein.

Wir haben folgende Punkte nachgeprüft:

- I. Einfluß der Säurekonzentration und des Sulfosalicylsäure-Gehaltes.
- II. Empfindlichkeit des quantitativen Eisen-Nachweises in fremdsalzfreien Lösungen.
- III. Einfluß des Zinks.
- IV. Einfluß des Aluminiums.
- V. Einfluß von Zink- und Aluminium-Begleitern.
- VI. Einfluß der Anionen.

⁹⁾ Z. anal. Chem. 103, 161 [1935].

¹⁰⁾ Absolutkolorimetrie, Berlin 1939. ¹¹⁾ Diese Ztschr. 52, 459 [1939].

¹²⁾ Betriebslab. (UdSSR) 9, 629 [1940]. ¹³⁾ Alluminio 15, 4 [1946].

¹⁴⁾ Betriebslab. (UdSSR) 12, 278 [1946].

¹⁵⁾ Proc. Trans. Texas Acad. 27, 45 [1949].

¹⁶⁾ Diese Ztschr. 61, 99 [1949].

I. Einfluß der Säurekonzentration und des Sulfosalicylsäure-Gehaltes

Die Lösungen, 0,179 g Eisen(III)-oxyd nach Brandt wurden in 50 ml Salzsäure 1,19 p. a. gelöst und mit doppelt destilliertem Wasser auf 5 l aufgefüllt. Salzsäure und Wasser wurden mit α,α' -Dipyridyl auf hinreichende Eisen-Freiheit geprüft. 20 ml der Lösung enthielten 500 γ Eisen. Zur Präparation der zu photometrierenden Lösungen wurden, wenn nichts anderes vermerkt, 20 ml der Eisen-Lösung in einen 100 ml-Maßkolben pipettiert, die vorgesehene Menge Sulfosalicylsäure p. a., umkristallisiert, bis zu 100 mg mittels Bürette, ab 100 mg durch Einwagen, zugegeben, mit doppelt dest. Wasser auf ca. 80 ml aufgefüllt, mittels Lyphanpapier der beabsichtigte p_H -Wert mit Salzsäure p. a. oder Ammoniak p. a. (dest., in Paraffinflasche aufbewahrt) eingestellt, auf 100 ml aufgefüllt und nochmals der p_H -Wert bestimmt. Das Lyphanpapier verdiente vor anderen Indikatorpapieren den Vorzug, weil es nicht wie diese ausfärbte und den Farbton der Lösung veränderte.

Das Photometer. Verwendet wurde das lichtelektrische Photometer nach Havemann¹⁷⁾, das mit 2 Photoelementen ausgerüstet ist. Durch Abstandsänderung des einen, im

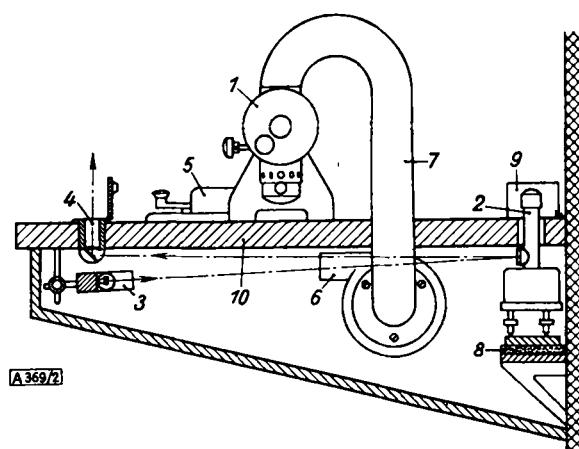


Bild 2
Anordnung der Photometeranlage (Havemann) mit Luftkühlung.
1. Photometer; 2. Galvanometer; 3. Beleuchtung; 4. Winkelspiegel; 5. Taste; 6. Fön; 7. Kühlrohr; 8. Schwammgummi; 9. Schutzkappe; 10. Tischplatte

Strahlengang der Untersuchungslösung befindlichen, beweglichen Photoelementes wird die Lichtschwächung herbeigeführt. Bei vielstündigem Gebrauch fällt die Erwärmung des ortsfesten Photoelementes unangenehm ins Gewicht. Meist wird bei der Diskussion der Fehlerquellen von Photometern auf die Temperaturabhängigkeit der Absorption der Lösungen hingewiesen, die aber durch den Wechsel bei Serienbestimmungen nicht sonderlich stört. Keinesfalls zu vernachlässigen ist dagegen die Temperaturabhängigkeit des Photostromes der Photoelemente¹⁾. Während der gesamten Brenndauer wurde daher zur Kühlung durch den Raum zwischen Lampe und umgebenden Zylinder mittels eines Föns mit Watte staubfrei gefilterte Luft gesaugt (Bild 2). Es wurde mit weißem Licht und den dem Apparat beigegebenen polychromatischen Grün- und Blaufiltern gearbeitet.

Die Versuchsreihen. Bei einem konstanten Gehalt von 500 γ Eisen/100 ml wurden für jeden ganzzahligen p_H -Wert von 2 bis 12 6 Reihen mit 2, 20, 100, 200, 1000 und 2000 mg Sulfosalicylsäure angesetzt. Bei jedem p_H -Wert wurde sowohl mit dem Grünfilter wie mit dem Rotfilter gemessen, um die Ausdehnung des Umschlaggebietes zwischen Rot-sauer und Gelbalkalisch, also die Rotgelbdurchdringung, in beiden Spektralgebieten kennenzulernen und Aufschluß über eine eventuelle Indikatoreigenschaft des Eisen-Sulfosalicylsäure-Komplexes zu gewinnen.

Bild 3 gibt die Verhältnisse für die rote Lösung wieder. Die Extinktion, auch das Extinktionsmaximum, und der Farbton hängen von der Konzentration der Sulfosalicylsäure ab. Der Eisen-Sulfosalicylsäure-Komplex ist kein echter Indikator, trotz seiner Eigenschaft, reversibel umzuschlagen. Er weist nicht die für einen echten Indikator charakteristische, von der Indikator-Konzentration unabhängige Halbwertsstufe auf.

Mit steigender Sulfosalicylsäure -Menge erhöhen sich mit der Extinktion die Empfindlichkeit des quantitativen Nachweises und der Umfang des verwendbaren p_H -Gebietes. Störungen in der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse durch geringe Ungenauigkeiten beim Einstellen des p_H -Wertes fallen bei Verwen-

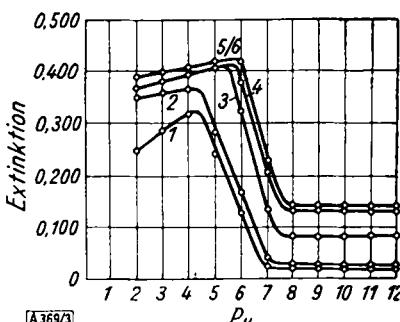


Bild 3

Abhängigkeit der Extinktion vom p_H und der Sulfosalicylsäure-Konzentration; Grünfilter, Kuvette 30 mm. Kurve Nr. 1 = 2 mg Sulfosalicylsäure; 2 = 20 mg Sulfosalicylsäure; 3 = 100 mg Sulfosalicylsäure; 4 = 200 mg Sulfosalicylsäure; 5 = 1000 mg Sulfosalicylsäure; 6 = 2000 mg Sulfosalicylsäure

dung von Sulfosalicylsäure-Konzentrationen von 1000 mg/100 ml und darüber kaum noch ins Gewicht.

In Bild 4 sind die Verhältnisse für die gelbe Lösung dargestellt. Ab p_H 9 ist die Extinktion p_H -unabhängig und nur noch eine Funktion der Eisen- und der Sulfosalicylsäure-Konzentration.

In Bild 5 ist die Abhängigkeit der Extinktion von der Sulfosalicylsäure -Konzentration in einem p_H -unabhängigen Bereich bei einem Eisen-Gehalt von 500 γ /100 ml dargestellt. Die Kurve verläuft zwischen 2 und 50 mg Sulfosalicylsäure horizontal. Für analytische Belange ist die Extinktion zu niedrig, außerdem verblaßt die Gelbfärbung bald und Eisen (III) - oxydhydrat fällt aus. Um zu prüfen, ob die Gelbfärbung bei 50 mg Sulfosalicylsäure durch die gleiche Verbindung wie die Färbung bei 2000 mg hervorgerufen wird, wurden mit dem Zeiß-Quarzspektrographen Q 18 mit einer Quecksilberlampe Absorptionsspektren von 2 Lösungen aufgenommen (Bild 6), von denen die eine (II) 0,5 mg Eisen + 2000 mg Sulfosalicylsäure

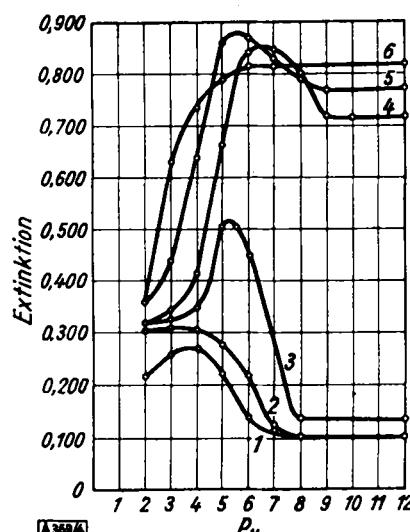


Bild 4

Abhängigkeit der Extinktion vom p_H und der Sulfosalicylsäure-Konzentration; Blaufilter, Kuvette 30 mm

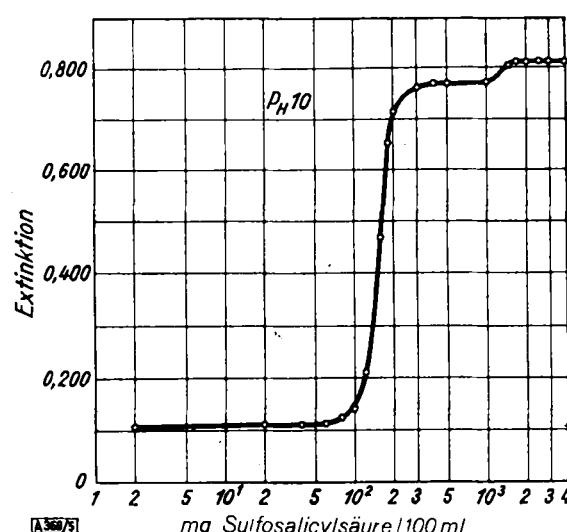


Bild 5

Abhängigkeit der Extinktion von der Sulfosalicylsäure-Konzentration; (die Abszisse hat logarithmischen Maßstab); Blaufilter, Kuvette 30 mm

¹⁷⁾ R. Havemann, ebenda, Beiheft Nr. 48, S. 26—29.

in 100 ml (p_H 10) enthält und die zweite (I) 3,85 mg Eisen + 385 mg Sulfosalicylsäure in 100 ml (p_H 10). Bei gleichem Farbton und gleicher Farbtiefe handelt es sich um 2 völlig verschiedene fargebende Komponenten, d. h. bis zu einem Molverhältnis von 1 Eisen zu 25,5 Mol Sulfosalicylsäure erscheint der Eisen-Sulfosalicylsäure-Komplex praktisch noch nicht. Erst im zweiten Abschnitt der Kurve (Bild 5) oberhalb 50 mg bis ca. 300 mg Sulfosalicylsäure/100 ml tritt er hervor. In diesem steil ansteigenden Teil bedingen schon geringe Schwankungen der Reagenskonzentration bzw. geringe Änderungen des Eisen/Sulfosalicylsäure-Verhältnisses schwere Fehler.

Nach dem Sprung steigt die Kurve bis zu 1000 mg Sulfosalicylsäure/100 ml stetig, aber schwach an, worauf ein stärkerer Anstieg bis 1700 mg folgt. Von dort verläuft die Kurve als Parallele zur Abszisse bis 5000 mg. Darüber hinaus wurde sie nicht mehr verfolgt. In diesem Abschnitt wird die höchste Extinktion, also die höchste Empfindlichkeit, frei von Störungen durch Änderungen im p_H -Wert und in der Sulfosalicylsäure-Konzentration erreicht.

Dieselben Messungen wurden mit Grünfilter im sauren Gebiet bei p_H 1, 2 und 3 (Bild 7) vorgenommen. In dem im alkalischen Gebiet kritischen Bereich verlaufen die Kurven parallel zur Abszisse. Bei hohen Sulfosalicylsäure-Gehalten ist überhaupt kein Konzentrations-Einfluß zu bemerken.

Aus den vorstehenden Ergebnissen erklären sich die mehr oder weniger ausführlichen Vorschriften betr. p_H -Einstellung und Pufferung der in Tab. 2 erwähnten Arbeiten.



Bild 6
Absorptionsspektren von zwei Lösungen mit verschiedenem Verhältnis von Fe/Sulfosalicylsäure

Es ist selbstverständlich, daß bei der Bestimmung des Eisens in Aluminium ein genügender Überschuß an Sulfosalicylsäure für das Eisen bleiben muß. Daraus erklären sich die hohen Sulfosalicylsäure-Zugaben von Kusnetzow¹⁴.

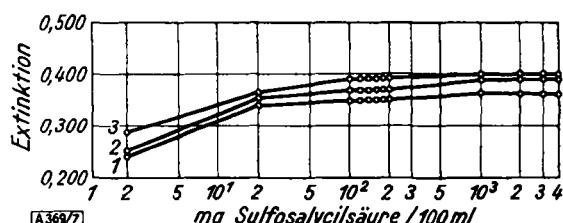


Bild 7
Abhängigkeit der Extinktion von der Sulfosalicylsäure-Konzentration; Kurve Nr. 1 = p_H 1; 2 = p_H 2, 3 = p_H 3; Grünfilter, Küvette 30 mm

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Arbeiten im sauren Gebiet bei Gehalten von 1000 mg Sulfosalicylsäure/100 ml und darüber ein p_H zwischen 3 und 5 zwar eingestellt, aber nicht auf etwa 0,1 eingehalten zu werden braucht. Mit dem roten Komplex erreicht man bestenfalls die halbe Empfindlichkeit des gelben Komplexes. Im alkalischen gelben Gebiet ist man nach Überschreiten der Schwellenwerte p_H 9 und 1700 mg Sulfosalicylsäure/100 ml frei von zusätzlichen Manipulationen und bewegt sich in einem Gebiet vorzüglicher Reproduzierbarkeit. Sowohl in der roten wie in der gelben Zone kann sofort nach Herstellung der Lösung gemessen werden.

Es ist also zu empfehlen, zur Bestimmung des Eisens in Abwesenheit von Fremdsalzen mit den gelben, alkalischen Lösungen zu arbeiten. Man setzt der zu prüfenden Lösung 2 g Sulfosalicylsäure zu, gibt Ammoniak ($d = 0,91$) bis zum Übergang rot-gelb und weiter 20 ml Ammoniak zu und füllt auf 100 ml auf. Abweichungen von $\pm 20\%$ von diesen Angaben sind belanglos.

II. Empfindlichkeit der Eisen-Sulfosalicylsäure-Reaktion

Aus Schichtdicke (d), Extinktionen (E) und Litermolarität (c_{Fe}) errechnet sich der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) nach

$$\epsilon = \frac{E}{d \cdot c_{Fe}} \text{ l cm Mol}$$

η gibt den Gehalt an Eisen in einem Würfel von 1 cm Kantenlänge bei $E = 0,001$ an. Je höher ϵ ist, um so größer ist die Empfindlichkeit, ausgedrückt in $\eta = \gamma \text{ cm}^3$.

Reagens	Autor	d cm	c_{Fe} Mol/l	E	ϵ l/cm. Mol	η γ/cm^3	
o-Phenanthroline	Thiel ¹⁰)	2,5	$4,4 \cdot 10^{-3}$	1,25	$11,31 \cdot 10^3$	0,005	
	Woods ³)	1,0	$9 \cdot 10^{-8}$	0,001	$11,11 \cdot 10^3$	0,005	
	EM	3,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,338	$11,26 \cdot 10^3$	0,005	
Thiocyanat	Woods ³)	1,0	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,001	$7,14 \cdot 10^3$	0,008	
	Hacker ⁶)	3,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,438	$8,11 \cdot 10^3$	0,007	
	Hacker ⁶)	25,0	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,321	$7,13 \cdot 10^3$	0,008	
	Sandell ¹⁸)	1,0	$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,360	$5,00 \cdot 10^3$	0,011	
Salicylsäure	Woods ³)	1,0	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,001	$1,88 \cdot 10^3$	0,029	
	Kortüm-Seiler ⁴)	4,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,80	$1,00 \cdot 10^3$	0,056	
	EM	3,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,580	$0,97 \cdot 10^3$	0,058	
Sulfosalicylsäure	rot	Thiel ¹⁰)	2,21	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,442	$0,51 \cdot 10^3$	0,180
	gelb	Thiel ¹⁰)	3,05	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,610	$1,79 \cdot 10^3$	0,031
	rot	Geuer ¹⁶)	5,0	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,30	$1,66 \cdot 10^3$	0,031
	gelb	Geuer ¹⁶)	5,0	$7,1 \cdot 10^{-5}$	1,70	$4,79 \cdot 10^3$	0,012
	rot	EM	3,0	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,410	$1,53 \cdot 10^3$	0,037
	gelb	EM	3,0	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,815	$3,05 \cdot 10^3$	0,018

Tabelle 3
Empfindlichkeit verschiedener photometrischer Eisen-Reaktionen
(EM = eigene Messung)

An Hand der eigenen Sulfosalicylsäure (SSS)-Messungen ist die o-Phenanthrolinereaktion 7-mal empfindlicher als die SSS-rot-Reaktion o-Phenanthrolinereaktion 3,5-mal empfindlicher als die SSS-gelb-Reaktion Thiocyanatreaktion 4,5-mal empfindlicher als die SSS-rot-Reaktion Thiocyanatreaktion 2,2-mal empfindlicher als die SSS-gelb-Reaktion Salicylsäurereaktion 0,7-mal empfindlicher als die SSS-rot-Reaktion Salicylsäurereaktion 0,3-mal empfindlicher als die SSS-gelb-Reaktion

Die Sulfosalicylsäure-gelb-Reaktion ist bei weitem empfindlich genug, den Erfordernissen der eingangs skizzierten Aufgabe gerecht zu werden. Die gegenüber Geuer¹⁶) geringere Empfindlichkeit erklärt sich daraus, daß Geuer mit fast monochromatisch ausgefiltertem Licht der Quecksilberlampe gearbeitet hat, während die eigenen Messungen mit weißem Licht und einem entsprechenden polychromatischem Lichtfilter vorgenommen wurden. Die erheblich niedrigeren Thiel'schen Werte sind auf die Herabsetzung der Empfindlichkeit durch Pufferung mit Oxyäsuren und geringen Sulfosalicylsäure-Zusatz zurückzuführen.

Selbstverständlich läßt sich aus apparativen und präparativen Gründen die volle Empfindlichkeit der Sulfosalicylsäure-gelb-Reaktion von $0,018 \gamma/\text{cm}^3$ nicht ausnutzen, da die mit dem Photometer nach Havemann unter Betriebsbedingungen erreichbare Reproduzierbarkeit der Extinktion nicht $\pm 0,001$, sondern ca. $\pm 0,003$ beträgt. Der Eisen-Gehalt in 100 ml ist bei Variation der Schichtdicke feststellbar mit der

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm Küvette auf } &\pm 5,4 \gamma \\ 3 \text{ cm Küvette auf } &\pm 1,8 \gamma \\ 5 \text{ cm Küvette auf } &\pm 1,1 \gamma \end{aligned}$$

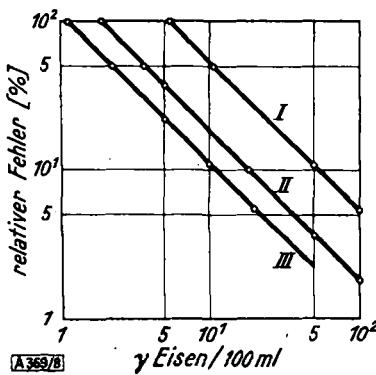


Tabelle 4 gibt für die Schichtdicken 1, 3 und 5 die relativen Fehler in % an, bezogen auf einen Gehalt von $a\gamma$ Eisen in 100 ml. Bild 8 zeigt das rasche Ansteigen des relativen Fehlers mit abnehmender Eisen-Konzentration.

Bild 8

Relativer Fehler in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration; Schichtdicke: I 1,0 cm; II 3,0 cm; III 5,0 cm

¹⁸) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc., 1944, S. 264.

Schichtdicke cm	Relativer Fehler b bei einer Eisen-Konzentration von ay/100 ml						
	a = 5	20	100	200	300	400	500
1,0	b = 100	27	5,4	2,7	1,8	1,3	1,1 %
3,0	b = 36	9	1,8	0,9	0,6	0,45	0,36%
5,0	b = 22	5,7	1,1	0,6	0,36	—	— %

Tabelle 4
Zu erwartender relativer Fehler

Läßt man bei einer Einwaage von 2 g Analysensubstanz als untere Grenze einen relativen Fehler von $\pm 20\%$ zu, so liegt der mindeste, mit dieser Genauigkeit bestimmbarer Eisen-Gehalt in 100 ml bei Benutzung einer Küvette der Schichtdicke:

$$\begin{aligned} d = 1 \text{ cm bei } 27 \quad \gamma = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l bzw. } 1,4 \cdot 10^{-3}\% \\ d = 3 \text{ cm bei } 9 \quad \gamma = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l bzw. } 0,5 \cdot 10^{-3}\% \\ d = 5 \text{ cm bei } 5,7 \quad \gamma = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l bzw. } 0,3 \cdot 10^{-3}\% \end{aligned}$$

III. Einfluß des Zinks

Lösungen mit 100 γ , 300 γ und 500 γ Eisen wurden je mit 500, 1000 und 2000 mg Sulfosalicylsäure versetzt, zu jedem dieser Gemische 1000, 2000 und 5000 mg Zink gegeben, in 100 ml auf die p_{H_2} -Werte 2, 4, 8 und 12 eingestellt und photometriert.

In allen 108 Lösungen war das Zink im sauren wie im alkalischen Gebiet ohne jeden Einfluß auf die Extinktion. Die Werte entsprachen genau den in zinkfreien Lösungen enthaltenen Zahlen.

IV. Einfluß des Aluminiums

Da über das Verhalten Eisen-haltiger Aluminium-Salzlösungen im sauren Gebiet anderweitige Untersuchungen vorliegen, wurden ammoniakalische Lösungen daraufhin geprüft, ob die in der Praxis bewährte Rotreaktion durch die empfindlichere Gelbreaktion ersetzt werden kann. Während in frendsatzfreien und zinkhaltigen Lösungen von einer bestimmten Sulfosalicylsäure-Konzentration an die Extinktionswerte konstant bleiben, sind sie in Gegenwart von 0,5 g Aluminium (einer Menge, wie sie bei der photometrischen Eisen-Bestimmung üblich ist), eine Funktion des Sulfosalicylsäure-Zusatzes. Damit enthält die Eisen-Bestimmung in ammoniakalischer Sulfosalicylsäure-Aluminium-Salzlösung einen Unsicherheitsfaktor, der zusammen mit dem hohen Reagensverbrauch den Vorteil der höheren Empfindlichkeit gegenüber der Sulfosalicylsäure-Rot-Reaktion nicht ausgleicht.

Zur Prüfung des Einflusses geringer Aluminium-Mengen im Zink wurden Lösungen mit 2000 mg Zink, 50 mg Aluminium und 500 γ Eisen in 100 ml mit 100, 200, 1000 und 2000 mg Sulfosalicylsäure angesetzt und bei p_{H_2} 4 und p_{H_2} 12 photometriert. Im sauren Gebiet stört Aluminium nicht. Im alkalischen Bereich vermindert es die Extinktion bis einschließlich 200 mg Sulfosalicylsäure. Ab 1000 mg Sulfosalicylsäure bleibt die Extinktion konstant und entspricht der einer Zink- und Aluminium-freien Lösung.

V. Einfluß von Zink- und Aluminium-Begleitern

a) Blei. Blei ist in Feinzinken bis zu 0,45%, in Roh- und Umschmelz-Zinken bis zu 10% zu erwarten. Zink-Legierungen außer der Legierung Zn-Cu 4 A dürfen Blei + Cadmium bis maximal 0,011% enthalten (Zn-Cu 4 A bis zu 0,9%). Aluminium und Aluminium-Legierungen sind bleifrei, so daß lediglich die Kombination Zink + Blei zu untersuchen ist. Untersucht wurde eine Lösung mit 2 g Zink, 50 mg Blei (als Bleinitrat) und 2000 mg Sulfosalicylsäure.

Im sauren Gebiet stört Blei nicht. Im alkalischen Gebiet fällt Blei als Sulfosalicylsäure-Verbindung aus, ohne Eisen einzuschließen. Bei Blei-Gehalten bis zu 10% wurde festgestellt, daß Sulfosalicylsäure-Konzentration und Blei-Gehalt zusammen den Eisen-Extinktionswert nicht beeinflussen.

b) Kupfer. Kupfer ist in Feinzinken bis zu 0,001%, in Roh- und Umschmelz-Zinken bis zu 0,5% zu erwarten. Zink-Legierungen enthalten 0 bis 4,5%. Bei Rein-Aluminium ist mit Kupfer-Gehalten bis zu 0,1%, bei Aluminium-Legierungen bis zu 6%, bei der Gattung GAICu bis zu 15% zu rechnen. Bei der Prüfung der Kombination Zink-Kupfer wurden 0,1 bis 1,5 mg = 0,05 bis 0,75% Kupfer auf 2 g Zink einwaage zugegeben (Kupfersulfat).

Im sauren Gebiet stört Kupfer nicht. Im ammoniakalischen Gebiet ist Kupfer bei Verwendung des Blaufilters bis zu 1 mg/100 ml noch tragbar. Größere Kupfer-Mengen müssen entweder durch Zementation mit Kupfer-freier Aluminium-Folie, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff bzw. Thiosulfat oder auf dem später bei der Untersuchung von Zink und Zink-Legierungen angegebenen Wege beseitigt werden. Vom zementierenden Auflösen der Einwaage und Entfernen des Kupfers als Zementationsrückstand ist bei Zink abzuraten, weil in Roh- und Umschmelz-Zinken stets die größere Menge des Rückstandes aus Blei besteht, das unkontrollierbare Mengen an Eisen einschließt. Dagegen bleibt das Eisen beim Zementieren einer salzauren, Blei- und Kupfer-haltigen Lösung mit Aluminium-Folie quantitativ in der Lösung.

Bei der Kombination Aluminium-Kupfer stört Kupfer im sauren Gebiet bis zu ca. 20 mg/100 ml nicht. Dies steht in Übereinstimmung mit der Arbeitsvorschrift von Bauer und Eisen¹¹.

c) Mangan. Mangan ist im Reinzink überhaupt nicht, in Roh- und Umschmelz-Zinken gelegentlich durch Einschmelzen Mangan-haltiger Knetlegierungen wie Zn-Cu 1 und Zn-Cu 4 A zu max. 0,3% enthalten. In der gleichen Größenordnung liegen die Mangan-Gehalte unreiner Zinkoxyde und daraus hergestellter Zinksalz-Laugen. In Aluminium und dessen Legierungen ist meist mit Mangan (bis zu 2%) zu rechnen.

Beim Photometrieren der sauren, roten Lösung stört Mangan weder beim Zink noch beim Aluminium. In beiden Fällen stört es in ammoniakalischer Lösung (vgl. ¹⁰). Daher wurde die durch Mangan verursachte Braunfärbung der ammoniakalischen Sulfosalicylsäure-Lösung unter Variation der Versuchsbedingungen untersucht.

Mangan-Salzlösungen ohne Zusatz von Zink oder Aluminium, mit 2 g Sulfosalicylsäure, 20 ml Ammoniak 0,91 und 1,2 und 5 mg Mangan in 100 ml gaben nach 30 min die Extinktionswerte der Kurve I, nach 12 Stunden die Werte der Kurve II (Bild 9). Ein

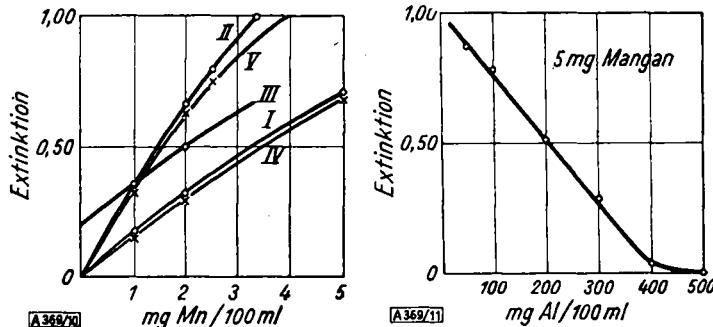


Bild 9
Eigenfärbung durch Mangan; Blaufilter, Küvette 20 mm, 2 g Sulfosalicylsäure, 20 ml Ammoniak 0,91
Dämpfung der Manganfärbung durch Aluminium; Blaufilter, Küvette 20 mm, gemessen nach 30 sek., 6 g Sulfosalicylsäure, 20 ml Ammoniak 0,91

Eisen-Zusatz vom Extinktionswert 0,200 der Mangan-freien Lösung addierte sich zu den Mangan-Werten, Kurve III. Ergebnis: Die Extinktion steigt proportional der Mangan-Konzentration. Sie wächst mit der Zeit. Eisen und Mangan beeinflussen einander nicht. Bei gleichen Eisen- und Mangan-Mengen wird ein Mehrwert des Eisens von 15% nach 30 min, von ca. 33% nach 12 h vorgetäuscht.

Mangan-Salzlösungen mit vorstehenden Zusammensetzungen und Zusatz von Zink gaben nach 30 min und 12 h einen I und II nahezu gleichen Kurvenverlauf (IV und V, Bild 9). Weitere Versuche zeigten, daß die Extinktion unabhängig von der Zink-Konzentration ist.

Mangan-Salzlösungen mit Zusatz von Aluminium zeigten ein völlig abweichendes Verhalten. Vorversuche ergaben, daß die Braunfärbung nicht allein vom Mangan-Gehalt, sondern auch von der Aluminium-Konzentration, dem Gehalt an Sulfosalicylsäure und der Zeit abhängig ist. Bild 10 zeigt die Dämpfung der Braunfärbung durch wachsende Aluminium-Gehalte bei konstantem Mangan-Gehalt. Es wurde in Gegenwart von 6 g Sulfosalicylsäure gearbeitet, wovon ca. 5 g nötig sind, um 0,5 g Aluminium in ammoniakalischer Lösung am Ausfällen zu hindern. Leider wird die dämpfende Wirkung des Aluminiums in unproduzierbarer Weise durch die Zeit und die Aufnahme von

Luftsauerstoff beeinträchtigt, so daß das Aluminium allein ein unzuverlässiges Mittel zur Unterdrückung der Braunfärbung ist.

Ausfällung des Mangans wurde mit der unvollendeten Smithschen Permanganat-Reaktion erreicht, indem das zweiwertige Mangan nach Neutralisation in essigsaurer Lösung als Mangan-(4)-hydroxyd abgeschieden wird. Der Niederschlag schließt kein Eisen ein. Da jedoch für diese Art der Mangan-Abscheidung alle Chlorid-haltigen Lösungen ausscheiden, kommt ihre Anwendung für die Praxis nur für besondere Fälle in Frage. Die Verhinderung der Bräunung in ammoniakalischer Lösung wurde durch Zusatz von Reduktionsmitteln erreicht, welche die Eisen-Sulfosalicylsäure-Reaktion nicht beeinflussen, aber die Oxydation des Mangan(2)-Ions verhindern, ohne durch Eigenfärbung oder Trübungen Schwierigkeiten zu bereiten. Eine Zugabe von z. B. ca. 0,25 g Hydroxylaminhydrochlorid zur Sulfosalicylsäure-haltigen Lösung vor dem Zufügen des Ammoniaks unterbindet mit Sicherheit die Bräunung der Zink- und Aluminium-Salzlösungen über 24 h, selbst wenn 50 mg Mangan in 100 ml vorliegen. Beim Zink wird unabhängig vom Mangan-Gehalt der Eisen-Extinktionswert der Mangan-freien Lösung gefunden (Bild 11). Damit sind die Schwierigkeiten behoben, die der Anwendung der photometrischen Methode (Sulfosalicylsäure + Ammoniak) in Mangan-haltigen Zink-Salzlösungen entgegenstehen,

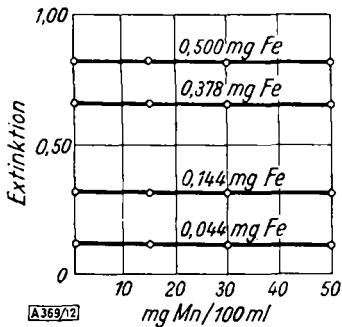


Bild 11

Beseitigung des Mn-Einflusses; Blaufilter, Küvette 30 mm; 2 g Zink; 2 g Sulfosalicylsäure; 20 ml Ammoniak 0,91; 0,25 g Hydroxylaminhydrochlorid

was besonders für die Eisen-Schnellbestimmung in Zink-Aschen und Vitriol-Rohläugen von Wert ist.

Auch in Aluminiumsalzlösungen wird die durch Mangan hervorgerufene Braunfärbung mit Hydroxylamin völlig beseitigt. Trotzdem kann die Eisen-Bestimmung mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung für Aluminium und seine Legierungen nicht empfohlen werden, weil sie bei einem mehrfach höheren Reagensverbrauch nur wenig mehr leistet als die Bestimmung in saurer Lösung (z. B. nach Bauer und Eisen¹¹), und weil sie durch ihre Abhängigkeit von der Reagenskonzentration nicht genügend betriebssicher ist.

VI. Einfluß von Anionen

Geprüft wurde der Einfluß von Anionen bis zu einer Konzentration von 5 g Anion/100 ml. Zugabe erfolgte als Natriumsalz. Mit Chlorid, Sulfat und Nitrat wurde keine Störung gefunden.

Nach I bis VI steht für das Zink eine elastisch zu handhabende Methode zur Bestimmung des Eisens zur Verfügung, während für das Aluminium der Nachweis erbracht wurde, daß der Übergang zu einer an sich empfindlicheren Methode keine vertretbare Verbesserung mit sich bringt.

Das Folgende beschränkt sich daher auf die Bestimmung des Eisens als Begleiter des Zinks.

Aufstellung der Eichkurve

Zwei Eichkurven wurden für die betriebsmäßigen Belange aufgestellt: Kurve I für Eisen-Gehalte von 0 bis 0,500 mg/100 ml, Kurve II für Eisen-Gehalte von 0 bis 1,50 mg/100 ml.

Zur Aufstellung beider Eichkurven werden von 0,020 bis zu 1,500 mg ansteigende Eisen-Mengen (ausgehend von der unter I, Abschn. 1, angegebenen und für niedrige Konzentrationen entsprechend verdünnten Grundlösung) in einen 100 ml-Maßkolben pipettiert und 5 ml 40 proz. Sulfosalicylsäure-Lösung aus einer Kippipette zugegeben. Bis zum Umschlag von rot nach gelb wird Ammoniak 0,91 und dann davon weitere 20 ml zugegeben. Mit Wasser wird auf 100 ml aufgefüllt. Die Messung kann sofort oder erst nach Stunden erfolgen. Gemessen wird mit dem luftdurchströmten Photometer nach Havemann, Küvette 30 mm. Blaufilter für Kurve I, Blaugrünfilter für Kurve II (Bild 12 und 13).

Die Empfindlichkeit wird durch die Verwendung des Blaugrünfilters auf ca. ein Drittel gegenüber der des Blaufilters gedrückt, so daß bei 3 cm Schichtdicke der Eisen-Gehalt statt auf $\pm 1,8 \gamma$ nur noch auf $\pm 5,4 \gamma$ bestimmt werden kann, so daß die durch die Fehlergrenze von $\pm 20\%$ gegebene untere Eisen-Konzentration statt 9 $\gamma/100$ ml ca. 27 $\gamma/100$ ml beträgt.

Da bei der betrieblichen Aufstellung der Eichkurven und ihrer Wiederholungen, sowie bei der Messung der Test- und Untersuchungsubstanz weder mit doppelt destilliertem Wasser noch mit hochreinen Reagenzien (wie bei der Prüfung der Grundlagen der Methode) gearbeitet wird, sind die Blindwerte der eisenfreien Lösung zu ermitteln und von den Eich- und Meßwerten abzuziehen. Das eingeschleppte Eisen kann überraschend hohe Werte vortäuschen. Eine Quelle des falschen Eisens ist in Industriegegenden der eisenhaltige Staub aus der Abluft von Hütten- und Röstarbeiten.

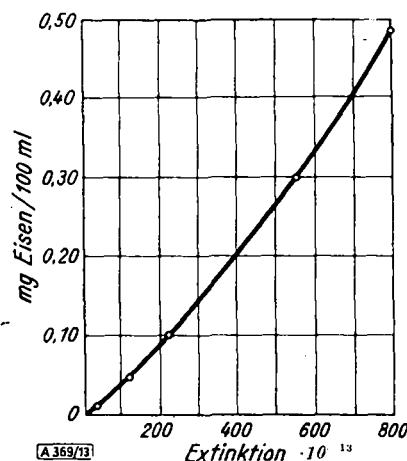


Bild 12

Eichkurve für Eisengehalte von 0 bis 0,500 mg/100 ml; Blaufilter, Küvette - 30 mm

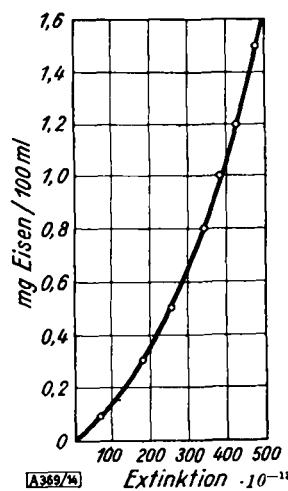


Bild 13

Eichkurve für Eisengehalte von 0 bis 1,50 mg/100 ml; Blaugrünfilter, Küvette - 30 mm

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten wurden die Eichkurven bei 20° und 30° aufgenommen. Die über sämtliche Konzentrationen konstante Differenz beträgt ca. 1,5% für 10° Temperaturdifferenz, fällt also bei den praktisch vorkommenden Schwankungen von ca. 2° nicht ins Gewicht.

Ausführung der Eisen-Bestimmung

a) Zink und Zinklegierungen. Für die Höhe der Einwaage sind zwei Faktoren maßgebend. Die Menge muß einen brauchbaren Durchschnitt des Probegutes repräsentieren, und der zu erwartende Eisen-Gehalt muß in dem nach oben und unten begrenzten Erfassungsbereich der Bestimmungsmethode liegen. Um beiden Forderungen gerecht zu werden, werden in allen Fällen 10 g des Analysengutes in 100 ml Salzsäure 1,09 gelöst, die Zementationsrückstände mit etwas Kaliumchlorat oder Hydroperoxyd zerstört und danach kräftig aufgekocht. Bei Feinzinken mit Eisen-Gehalten von 0,001 bis 0,03% und Zink-Legierungen bis max. 0,1% (Legierung Zn-Cu 4 A) wird auf 250 ml, bei Hütten- und Umschmelz-Zinken auf 1000 ml aufgefüllt. Die Abnahme richtet sich nach dem zu erwartenden und nach der Gelbfärbung der Lösung ($FeCl_3$) zu schätzenden Eisen-Gehalt. Meist werden von den 250 ml 50 ml, von den 1000 ml 10-50 ml abpipettiert und in einem 100 ml Maßkolben nach Zugabe von 5 ml 40 proz. Sulfosalicylsäure-Lösung, Neutralisation und Zusatz von 20 ml Ammoniak 0,91 auf 100 ml aufgefüllt. Die Kolben werden in einem Wasserbad rasch auf gleiche Temperatur gekühlt (ca. 20-22°) und nach Auffüllen photometriert. Die Dauer einer Bestimmung beträgt ca. 15 min, eine Serie von 10 Proben beansprucht ca. 90 min. Im Mittel wird mit einem relativen Fehler von $\pm 3\%$ gerechnet.

Bei Hütten- und Umschmelz-Zinken mit hohen Blei- und Kupfer-Gehalten sowie bei Zink-Legierungen mit 0,3 bis 4,5% Kupfer verbleibt nach dem Lösen mit Salzsäure ein beträchtlicher Schwamm aus zementierten Metalls. Nach dem Auflösen durch Zugabe von Kaliumchlorat oder Hydroperoxyd, Auffüllen und Abnahme wird bei Abwesenheit von Kupfer die nach Zugabe von Ammoniak ausfallende Blei-Verbindung durch ein trockenes Filter partiell filtriert und das klare Filtrat photometriert. Dadurch ändert sich die Analysezeit kaum. Ist Kupfer zugegen, so werden zu dem abgenommenen Volumen mit Kippipette 5 ml einer Kaliumaluminumsulfat-Lösung gegeben, die 50 mg Aluminium enthalten. Die Hydroxyde werden in bekannter Weise aus einem Volumen von 60-80 ml mit Ammoniak ausgefällt, wobei das Aluminiumhydroxyd als Sammler dient. Nach dem Filtern und Auswaschen wird das eisenfreie, aber das gesamte Kupfer enthaltende Filtrat verworfen. Der Niederschlag wird in das Fällungsgefäß zurückgespült, mit Salzsäure gelöst und die Lösung wie üblich zum Photometrieren vorbereitet. Zu empfehlen sind die Hartfilter Nr. 1573 Schleicher und Schüll, von denen sich der Niederschlag vorzüglich abspritzen läßt. Diese Operation erfordert zusätzlich ca. 6-10 min. Bei Anwesenheit von Mangan werden 0,25 g Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben.

Dieser anscheinend umständliche Weg zur Beseitigung störenden Bleis und Kupfers muß beschritten werden, weil der scheinbar einfache Weg, nämlich die Zementationsrückstände abzufiltrieren, Eisen-Verluste mit sich bringt. Die Rückstände schließen stets Eisen ein¹².

Noch aus einem anderen Grunde ist das nachträgliche Oxydieren der salzauren Lösung unerlässlich. Wird blei- und zinnhaltiges Zink unter Ausschluß von Luft gelöst und abfiltriert, bevor alles Zink verbraucht

¹² Hierüber werden wir an anderer Stelle berichten.

ist, so wird in der gleichen Lösung mehr Eisen gefunden, wenn sie oxydiert statt unbehandelt mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung photometriert wird. Welche reduzierenden bzw. hemmenden Faktoren in der Zinklösung eine Rolle spielen, wird noch untersucht.

b) Zinksalze. Betrieblich wird das Eisen in Zinksulfat und in zahlreichen, präparativ anfallenden Zinksalzen bestimmt.

Das Zinksulfat mit seiner häufig nestartigen Verteilung von Eisen-Anreicherungen verlangt eine einwandfreie Durchschnittsprobe, von der 50 g zu 500 ml unter schwachem Ansäuern mit Salzsäure 1,08 gelöst und davon 50 ml zum Photometrieren präpariert werden. Die Eisen-Gehalte liegen bei den handelsüblichen reinen Qualitäten bei 0,001 bis 0,008%. Mehrere Einwaagen, aus einer Durchschnittsprobe entnommen, streuen photometrisch praktisch nicht, während gewichtsanalytisch Einwaagen von je 200 g der gleichen Probe Differenzen bis zu 40% geben. Dies ist teils eine Folge der Verluste an Eisen beim Abtrennen vom Zink und teils eine Folge von Zink-Einschlüssen im ausgewogenen Eisenoxyd. Der Zeitbedarf beträgt bei der photometrischen Bestimmung ca. 10 min, bei der Gewichtsanalyse ca. 2–3 h, wenn gewisse Vernachlässigungen in Kauf genommen werden, oder ca. 12 h, wenn das Altern der ammoniakalischen Fällung berücksichtigt wird. Die Störung durch das stets vorhandene Mangan wird durch Hydroxylamin ausgeschaltet. Bei den

präparativ anfallenden Zinksalzen¹⁾ (Chlorid, Jodid, Oxalat, Carbonat usw.) wird mit vorstehender Methode der Reinigungsprozeß der meist sehr stark verunreinigten Salze verfolgt. Hier ist die Empfindlichkeit der Methode von Vorteil, die mit geringen Substanzmengen auszukommen erlaubt.

Zusammenfassung

Die photometrische Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure wird auf ihre betriebsanalytische Eignung zur Untersuchung von Zink, Zink-Legierungen und Zinksalzen sowie Aluminium durchgearbeitet. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und der Störungsanfälligkeit vom pH-Wert der Lösungen, von der Konzentration der Sulfosalicylsäure, des Zinks, des Aluminiums und deren Begleiter wird geklärt. Für Zink und Zinksalze wird eine handliche Methode entwickelt und ihre Anwendung erörtert.

Herrn Franz Karrenbauer danke ich für seine verständnisvolle Mitarbeit.
Eingeg. am 26. April 1951 [A 369]

Versammlungsberichte

Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

Im Rahmen der GDCh-Hauptversammlung in Köln hielt der Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie seine diesjährige Tagung am 28. und 29. September in Köln ab. Prof. W. Seith, Münster, eröffnete die Vortragsitzung mit der Begrüßung der sehr zahlreich erschienenen Teilnehmer.

J. GOUBEAU, Göttingen: *Neue Ergebnisse der Raman-Spektroskopie.*

Neuerungen auf apparativem Gebiete betreffen vor allem die Konstruktion von selbstregistrierenden Raman-Spektrographen (Rank, Arl, Hilger), mit welchen Spektren sehr einfach und sehr sicher aufgenommen werden können. Mit diesen technisch einfachen Aufnahmebedingungen ist jedoch die Gefahr verbunden, daß die Spektren nicht mit der notwendigen Kritik in Bezug auf Reinheit aufgenommen und auch gedeutet werden. Dies letztere gilt besonders für die Anwendung der „charakteristischen Frequenzen“, zu deren Identifizierung neben der Frequenz die Intensität, z. B. bei Brom-Verbindungen, und der Depolarisationsgrad herangezogen werden können. Im Rahmen der qualitativen und quantitativen Raman-Spektralanalyse ist das Verhalten von Mischungen von besonderem Interesse. Bei ähnlichen Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffen, tritt keine Überlagerung der Spektren ein, bei Verbindungen mit Dipolmomenten werden meistens leichte Frequenzverschiebungen beobachtet, die Rückschlüsse auf zwischenmolekulare Kräfte erlauben; bei Verbindungsbildung treten ganz neue Linien auf, vgl. Cyclohexan-Derivate. Die Intensitäten der Linien erweisen sich bei genauer Beobachtung (Doppel-Röhren-Methode) als nicht streng proportional zur Konzentration; auch dafür können zwischenmolekulare Kräfte zur Erklärung herangezogen werden. Schließlich wurde an Hand von einigen ausgewählten Beispielen die Bedeutung der Raman-Spektroskopie für den präparativ arbeitenden Chemiker erläutert.

H. SPECKER, Münster: *Die chromatographische Analyse.*

Vortr. beschreibt die Vorteile, welche die von G. M. Schwab 1937 eingeführte chromatographische Analyse für anorganische Kationen und Anionen auf Al_2O_3 für die analytische und praktische Chemie bringt: So lassen sich z. B. Fe^{2+} - und Cu^{2+} -Spuren aus Zinksalzen bei einem Durchgang durch die Al_2O_3 -Säule entfernen, und es gelingt in kurzer Zeit die Reinstdarstellung von Reagenzien. Ferner können bei Legierungen wie Messing oder technischem Blei Spuren von Fe, Ni, As, Sb und Bi in wenigen Minuten nachgewiesen und halbquantitativ abgeschätzt werden. Für diese Analysen genügt als Gesamtausgangsstoff 1 mg. Als Entwickler haben sich die „Carbete“ nach Gleu¹⁾ besonders gut bewährt. Die Fortschritte in der vielseitigen Anwendungsmöglichkeit der Ionen-Harzaustauscher werden an einigen Beispielen gezeigt, wie Trennung der seltenen Erden.

Die jüngste Entwicklung der chromatographischen Analyse für die anorganische Chemie, die Papierverteilungchromatographie anorganischer Kationen, verspricht für die Mikrochemie elegante und schnelle Trennungsmöglichkeiten, vgl. die Trennung der Erdalkalien. Die Wahl des Lösungsmittels als bewegliche Phase ist von großem Einfluß. Hier liegen noch gewisse Schwierigkeiten, da die Gründe für die unterschiedlichen Trenneffekte noch nicht klar zu übersehen sind. Nach neuesten Arbeiten von F. H. Pollard und Mitarbeitern gelingt es, bereits 25 Kationen in einer Lösung nachzuweisen und zum Teil zu trennen. Der Zeitaufwand für eine derartige Analyse beträgt etwa 3 Stunden.

H. KAISER, Dortmund: *Methoden zur quantitativen Bestimmung von Spuren.*

Da die Nachweisgrenze für die meisten Elemente bei $1/_{10}\gamma$ liegt, muß mindestens diese Substanzmenge in den Proben zur Verfügung stehen. Bei der Probenvorbereitung muß versucht werden, das gesuchte Element möglichst an der Oberfläche der Elektroden anzureichern;

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 320 [1950].

verwendet werden Ansaugelektroden oder Preßelektroden. Ferner schlägt Vortr. eine systematische Untersuchung der Hohlkathode vor.

Als Lichtquellen werden übereinstimmend solche mit großer Verdampfung gewünscht, in welchen der Energieumsatz in möglichst langen Zeiten erfolgt. Die drei wichtigsten Arten werden beschrieben: Glimmschichtmethode nach Mannkopff und Peters, Abreißbogen nach Pfeilsticker, amerikanischer Wechselstrombogen mit hoher Treibspannung.

Um eine genügende Meßgenauigkeit zu bekommen, werden Spektrographen mit hohem Auflösungsvermögen benötigt. Die Linie („signal“) muß sich stark gegen den schwachen Untergrund („noise“) abheben. Es werden die Eigenschaften der Eichkurven und ihre Abhängigkeit von den optischen Daten des Spektrographen gezeigt.

Für die Auswertung hat sich im Bereich kleiner Konzentrationen erwiesen, daß die Intensität der Nachweislinie meistens der Konzentration proportional ist. Nach Gatterer kann bei spektrochemischen Verfahren für die quantitative Bestimmung von Spuren geeicht werden, indem zu den zu analysierenden Proben bei weiteren Aufnahmen bekannte Mengen des gesuchten Elementes zugesetzt werden. Es wird die Frage der Grundkorrektur eingehend behandelt und ihre verhältnismäßig einfache Durchführung unter Verwendung des vom Vortr. entwickelten Rechengerätes.

R. MANNKOPFF, Göttingen: *Das vollständige System der spektrochemischen Eichkurven.*

Die Aufstellung einer Eichkurve ist in der Regel mühsam und zeitraubend. Seit die Möglichkeit gegeben ist, reproduzierbare Lichtquellen herzustellen, wird die Einstellung der Anregungsbedingungen durch Angabe der Apparatbedingungen vorgenommen. Die veröffentlichten Eichkurven sind meist auf den jeweiligen Zweck der Untersuchung zugeschnitten. Es wäre wünschenswert, die bei einer bestimmten Aufgabe gewonnenen Ergebnisse allgemein verwenden zu können.

Die Zahl der bisher gesicherten Eichkurven, welche für verschiedene Lichtquellen verwendbar sind, ist verhältnismäßig gering, weil die wichtigsten Problemkreise sich bei wenigen Elementen konzentrieren – Eisen und seine Legierungen, sowie NE-Metalle – und weil die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten sehr groß ist und bei 51 Elementen wenigstens 2500 für jedes Konzentrationsintervall beträgt. Vortr. schlägt vor, daß sämtliche Eichkurven, die sich auf zwei Elemente in sämtlichen Konzentrationsverhältnissen beziehen, in einem einheitlichen Diagramm angeordnet werden, wobei logarithmisch das Intensitätsverhältnis der Analysenlinien gegen das Konzentrationsverhältnis aufgetragen wird. Diese Darstellung läßt sämtliche Konzentrationsverhältnisse übersehen. Bei 51 Elementen sind 1250 derartige „vollständige Eichkurven“ denkbar. Zur weiteren Vereinfachung wird vorgeschlagen, nur 50 vollständige Eichkurven gegen ein und dasselbe Element aufzunehmen und die fehlenden 1200 durch Umrechnung aus diesen 50 zu gewinnen. Bedingung dafür ist die Konstanz der Anregungsbedingungen, zu deren Kontrolle in erster Linie die Gerlachschen Fixierungspaares als Hilfsmittel dienen. Erschwerend wirken die verschiedenen Flüchtigkeiten und Anregungsspannungen der Elemente, welche es unmöglich machen, mit nur einem Bezugsspektrum auszukommen. Beim Lichtbogen werden wohl 3 bis 5 ausreichen. Als Beispiel wurde ein Ausschnitt aus einer vollständigen Spektrenreihe des Paars Co-Cr und Pb-Bi, sowie eine vollständige Eichkurve gezeigt.

E. PREUSS, München: *Kohlelektroden für die Spektralanalyse.*

Kohlelektroden werden von verschiedenen Firmen mit sehr großer Reinheit hergestellt. Die durch Handhabung und Herrichtung, sowie durch Staub oberflächlich wieder verunreinigten Elektroden müssen für Analysen sehr geringer Substanzmengen nochmals gereinigt werden. Hierzu wird vor dem Einbringen der Substanz ein Lichtbogen um die