

A458.3 D-Fructose D-Glucose
Bild 3

Ionophorese eines Inulin-Hydrolysat. Entwickler: Anilinphthalat

wurde durch einen Anionenaustauscher entfernt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Sodann wurde eine Elektrophorese in Borat-Puffer, wie oben beschrieben, ausgeführt; in 3 Tagen wurden 180 mg getrennt. Das mit Anilinphthalat entwickelte Ionophorogramm zeigt Bild 3.

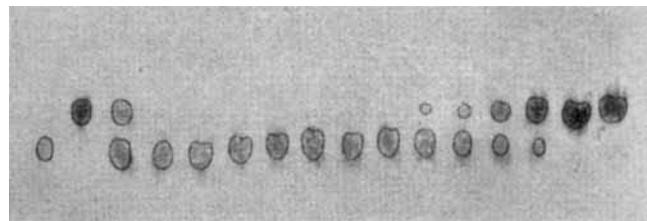
Im Gegensatz zu *Consdon* und *Stanier* müssen wir feststellen, daß Fructose schneller als Glucose wandert. Die papierchromatographische Untersuchung der einzelnen Fraktionen zeigt Bild 4.

Die Wirksamkeit unserer Methode ergibt sich daraus, daß in den Fraktionen 17, 18 und 19 die Glucose gegenüber ihrem Anteil am ursprünglichen Gesamthydrolysat etwa auf das 20fache angereichert ist. Die prozentuale Verteilung der Fructose und Glucose auf die einzelnen Fraktionen zeigt Bild 5.

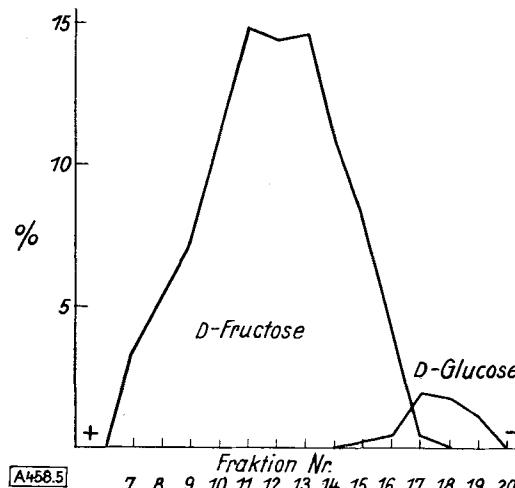
Aus der Verteilung der Glucose auf die einzelnen Fraktionen und der Fleckengröße berechnet sich ein Glucose-Gehalt von etwa 5% im Inulin, was mit Angaben der Literatur⁵⁾ übereinstimmt. Wir sind damit beschäftigt, die Methodik auch auf die Trennung und Analyse der Hydroly-

sate von Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen mit den von Fall zu Fall erforderlichen Abänderungen anzuwenden.

Vergl. Lsg.	Gesamt-		F	Fraktion Nr.
Fructose	hydro-		lysat	7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19
je 100γ	400γ			je 400γ



A458.4 Bild 4
Papierchromatogramm der Fraktionen von Bild 3 und der Vergleichslösungen; Bedingungen wie bei Bild 2



A458.5 Bild 5. Gehalt der einzelnen Fraktionen an Fructose und Glucose in % des Gewichtes des Gesamthydrolysat

Für die Untersuchungen standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung, der wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Eingeg. am 4. September 1952 [A 458]

Analytisch-technische Untersuchungen

Photometrische Wismut-Bestimmung mit Thioharnstoff in Blei und seinen Legierungen

Von Dipl.-Chem. HEINZ POHL, Berlin-Charlottenburg

Aus dem Material-Prüfungsamt, Berlin-Dahlem, Abt. Anorganische Chemie

Es wird eine photometrische Bestimmung von Wismut in Blei-Antimon-Legierungen mit Thioharnstoff beschrieben. Die Hauptmenge des Antimons wurde gemeinsam mit dem Blei abgeschieden und entfernt, der Rest durch Weinsäure und Natriumfluorid komplexbunden. Ferner wird über eine neue Anreicherungsmethode des Wismuts berichtet.

Die Bestimmung des Wismut-Gehaltes von Weichblei mit Thioharnstoff wurde zuerst von C. Mahr beschrieben¹⁾. K. W. Grossheim-Krysko²⁾ modifizierte das Verfahren durch Zusatz von Weinsäure, um das störende Blei in Lösung zu halten. Das in den „Methods of Chemical Analysis of Metals“³⁾ beschriebene Verfahren lehnt sich eng an die Methode von Mahr an und ist nur für Weichblei zu gebrauchen. Alle drei zitierten Verfahren zeigen nach E.

Leutwein⁴⁾ gewisse Mängel, so daß sie sich nicht recht in die Praxis einführen konnten. Im Laboratorium der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie in Duisburg⁵⁾ hat sich dagegen für Werk- und Hüttenblei folgende Methode gut bewährt:

5 g Bleispäne werden im 100 ml-Meßkolben mit 60 ml Salpetersäure (1 + 3) durch Erwärmen gelöst, abgekühlt, die Hauptmenge des Bleis mit 20 ml 30proz. Natriumbromid-Lösung ausgefällt, bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und partiell filtriert. Vom Filtrat werden 40 ml (\pm 2 g Einwaage) abgenommen,

¹⁾ C. Mahr, Z. Analys. Chem. 94, 161/62 [1933]; 97, 96/99 [1934].
²⁾ K. W. Grossheim-Krysko, ebenda 121, 399/402 [1941].

³⁾ A. S. T. M., „Methods of Chemical Analysis of Metals“, Washington [1946]; E. S. Desig, 58–45.

⁴⁾ F. Leutwein, Beih. Angew. Chem. Nr. 48, 110 [1944].
⁵⁾ E. Eberius, Unveröffentlichte Arbeit aus der A.G.-Zinkindustrie, Duisburg 1951.

durch Zusatz von 10 ml Salpetersäure (1,4) das Brom herausgekocht (die letzten Reste unter Zusatz von etwas Marmor).

Nach dem Kühlen werden zur Maskierung des Antimons 5 ml 2proz. Natriumfluorid-Lösung zugesetzt, in einen 100 ml-Meßkolben übergespült, 50 ml 8proz. Thioharnstoff-Lösung zugesetzt und aufgefüllt. Nach Durchmischen wird partiell vom ausgefallenen Blei-Thioharnstoff abfiltriert und das durch Wismut-Thioharnstoff gelb gefärbte Filtrat in einer 30 mm-Küvette bei Blaufilter photometriert. Der Wismut-Gehalt wird einer Einmeßkurve entnommen, die unter den oben genannten Bedingungen mit Wismut-Testlösung unter Blei-Zusatz aufgenommen wird.

Zur Überprüfung wurden aus einer Wismutsalzlösung (reinstes Bi, gelöst in HNO_3 und durch Kochen von Stickoxyden befreit) und aus analysenreinem Bleinitrat Mischungen hergestellt, die nach der oben unter⁵⁾ angegebenen Methode verarbeitet wurden. Zur Messung der Färbungen diente ein Weka-Photozellen-Kolorimeter nach *Havemann* mit einer Quecksilber-Spektrallampe (Betriebsstromstärke 0,7 Amp.), Filterkombination 436 m μ (blau) und Küvetten mit 30 mm Schichtdicke.

Wismut-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{dl}$ neben 2 g Blei	50	100	200	300	400	500	750	1000
Trommelteilstriche: Mittelwerte aus 5 Meßreihen	52	104	192	273	345	420	564	681
Relative Extinktionen	0,0275	0,0562	0,1078	0,1587	0,2067	0,2607	0,3748	0,4805

Tabelle 1

Die Ablesestreuung beträgt maximal ± 2 Meßtrommelteilstriche, das sind $\pm 0,0012$ Extinktion.

Die gemessene Farbreaktion gehorcht bis etwa 400 μg Wismut dem *Lambert-Beerschen* Gesetz. Darüber hinaus sind geringe Abweichungen vorhanden, die aber auf die Genauigkeit der Meßergebnisse keinen Einfluß haben.

Es wurden nach der angeführten Methode Weichblei-Proben untersucht, deren Wismut-Gehalte zwischen 0,009 und 0,050% lagen. Die Kontrollwerte sind nach dem Quecksilberoxyd-Verfahren von *H. Blumenthal*⁶⁾ ermittelt worden. Die Streuung der Meßwerte lag bei der Thioharnstoff-Methode maximal bei $\pm 0,002\%$. Die Übereinstimmung der beiden Verfahren ist als gut zu bezeichnen.

Bei weiteren Versuchen, diese Bestimmung auch auf Lettern-Metall und Blei-Legierungen mit höheren Antimon-Gehalten anzuwenden, wurden zunächst Mißerfolge erzielt. Derartige Legierungen lösen sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Bleiantimonat und Antimonsäure. Die Proben wurden wie angegeben gelöst, die Lösung zunächst nicht weiter eingeeigt und die abgeschiedene Antimonsäure zusammen mit dem Bleibromid entfernt. Ein Teil des Antimons blieb in Lösung und fiel später, beim Verkochen des Broms, unter Einschluß unregelmäßiger Wismut-Mengen aus. Wurde die Lösung mit dem Rückstand weiter eingedampft, so war die Fällung des Antimons quantitativ, aber es wurde die gesamte Wismut-Menge eingeschlossen.

Das Vertreiben des Antimons als Tribromid geht bei Zusatz von 1 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Bromwasserstoffsäure (1,38) bei etwa 250° C ohne nennenswerte Wismut-Verluste vor sich. Das Verfahren ist aber für eine schnelle Betriebsmethode zu umständlich und zeitraubend. Es war nun zu klären, ob von der beim Lösungsvorgang abgeschiedenen Antimonsäure Wismut mitgerissen wird.

Hierzu wurden mehrere Einwaagen einer Blei-Antimon-Legierung mit 45% Antimon und bekanntem Wismut-Gehalt nach dem oben angegebenen Analysengang gelöst und die teilweise abgeschiedene Antimonsäure abfiltriert. Ein Teil der Rückstände ist mit Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt worden. Nach dem Aufnehmen des vom Antimon befreiten Rückstandes mit Salpetersäure wurde das Bi wie beschrieben bestimmt. Ein anderer Teil der verbliebenen Antimonsäure wurde mit Bromsalzsäure gelöst, alkalisch gemacht und nach Zusatz mit Natriumsulfid im Überschuß von dem ausgefallenen Bleisulfid-Niederschlag, der die Spuren Wismut enthalten müßte, abfiltriert. Dieser Rückstand wurde ebenfalls in Salpetersäure gelöst und auf Wismut, in der beschriebenen Weise, geprüft.

In beiden Fällen konnte kein Wismut in der Antimonsäure nachgewiesen werden.

Somit kann die Hauptmenge des in den Legierungen vorkommenden Antimons bzw. Zinns derart einfach und schnell entfernt werden. Die in Lösung verbleibenden Antimonsreste werden durch Zusatz von Weinsäure komplex gebunden und bei der nachfolgenden Wismut-Bestimmung durch Natriumfluorid maskiert. Um dies zu prüfen, wurden Versuche mit drei verschiedenen Blei-Antimon-Legierungen, deren Wismut-Gehalte nach der Quecksilber-Methode⁶⁾ bestimmt worden waren, angestellt.

Die von *E. Eberius*⁵⁾ angegebene Methode wurde zu diesem Zwecke folgendermaßen abgeändert:

Von den Filtraten der Bleibromid-Fällung wurden Abnahmen von 50 ml mit 5 ml 50proz. Weinsäure und 10 ml Salpetersäure (1,4) versetzt und nach dem Verkochen der Brom-Dämpfe wie angegeben weiter verarbeitet. Jetzt fiel beim Brom-Verkochen keine Antimonsäure aus. Zur sicheren Maskierung des in der Lösung verbliebenen Antimons sind 10 ml 4proz. Natriumfluorid-Lösung zugesetzt worden. Die erhaltenen Meßwerte zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren. Die maximale Abweichung lag bei max. $\pm 3\%$ vom Sollwert. Anschließend wurde nun mit einer Probe dieser Meßreihe eine Reproduzierbarkeitsprüfung angestellt. Der Mittelwert aus 10 Messungen lag bei: $0,071 \pm 0,002\%$ Wismut.

Die sich daran anschließende Beständigkeitssprüfung zeigte, daß die Farbtiefe sofort nach Reagenz Zugabe erreicht wird und über drei Stunden konstant bleibt.

Bei einer Zugabe-Toleranz von ± 1 ml Salpetersäure, auf 100 ml Meßvolumen ergab sich ein Fehler, bezogen auf 1 g Meßeinwaage bei Anwesenheit von 400 μg Wismut, von $\pm 1\%$ vom Sollwert.

Die Veränderung der Natriumbromid-Zugabe zeigte, daß ein Unterschreiten einen geringen Unterbefund ergibt, dagegen ein Überschreiten keinen Einfluß hat. Der Unterbefund erklärt sich dadurch, daß zuviel Blei in Lösung bleibt, welches im weiteren Verlauf des Verfahrens durch Thioharnstoff ausgefällt wird und dabei geringe Wismut-Mengen einschließt.

Eine Zugabetoleranz von ± 1 ml Thioharnstoff-Lösung ergibt einen Fehler von maximal $\pm 0,5\%$ vom Sollwert und ist daher praktisch ohne Belang.

Haltbarkeit der Reagenzlösung: Werden die Lösungen länger als 24 h offen aufbewahrt, so ergibt sich ein Unterbefund von 5%; stehen die Lösungen dagegen 24 h verschlossen, beträgt der Unterbefund nur 1,5%.

Um den Einfluß des freien Broms festzustellen, wurden zu diesem Zwecke zwei Proben genau nach Vorschrift behandelt und parallel zwei weitere, bei denen das Brom ohne Zusatz von Marmor verkocht wurde. Es ergab sich bei der letzteren Probe ein Mehrbefund von maximal 50% des Sollwertes.

⁵⁾ H. Blumenthal, Z. Analyt. Chem. 78, 206 [1929].

Aus den Ergebnissen der Versuche errechnet sich bei einer Zugabetoleranz von ± 1 ml im ungünstigsten Falle ein maximaler Analysenfehler von $\pm 3,5\%$. Es ist daher empfehlenswert, zur Steigerung der Genauigkeit sich bei den Reagenzienzugaben sogenannter Kipp-Pipetten oder automatischer Pipetten zu bedienen. Diese haben nur einen Auslauffehler von maximal $\pm 0,5$ ml und gewähren vornehmlich bei Serien-Analysen ein sicheres und schnelles Arbeiten.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien: Salpetersäure (1,4) z. A., Natriumbromid-Lösung, 30 proz.; Weinsäure 50 proz.; Natriumfluorid-Lösung 4 proz. (40 g NaF (reinst) in etwa 500 ml H₂O lösen, filtrieren und auf 1000 ml auffüllen). Thioharnstoff-Lösung 8 proz.: (20 g Thioharnstoff kalt in 250 ml H₂O unter Röhren lösen). Weißer Marmor in erbsengroßen Stücken.

Analysengang: 2 g Einwaage in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Wasser und 20 ml Salpetersäure (1,4) lösen, mit etwa 20 ml Wasser verdünnen, Stickoxyde verkochen, kühlen und in einen 100 ml-Meßkolben überspülen. (Ausgefallene Antimon-Zinnsäure wird nicht abfiltriert!). Das Volumen soll jetzt etwa 75–80 ml betragen. Nun 15 ml 30 proz. Natriumbromid-Lösung zur Blei-Fällung zusetzen, zur Marke auffüllen, umschütteln und partiell filtrieren. Vom Filtrat 50 ml (≤ 1 g Einwaage) in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben pipettieren, 5 ml 50 proz. Weinsäure und 10 ml Salpetersäure (1,4) zufügen und so lange kochen, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Mit einem erbsengroßen Stück Marmor werden die letzten Brom-Reste ausgetrieben (wichtig!).

Lösung unter der Wasserleitung auf 20° C abkühlen, 10 ml 4 proz. Natriumfluorid-Lösung zur Antimon-Maskierung zusetzen und in einen 100 ml-Meßkolben überspülen. Jetzt 25 ml 8 proz. Thioharnstoff-Lösung zugeben, zur Marke auffüllen, gut umschütteln und partiell filtrieren. Filtrat Meßlösung.

Daneben durchläuft ein Chemikalien-Blindansatz die gleichen Operationen. Mit diesem erhaltenen Endfiltrat wird bei Blau- bzw. Blaugrün-Filter der Leerwert in einer 30 mm-Küvette ermittelt und gegen diesen die gelbe Meßlösung gemessen.

Den Prozentgehalt an Wismut entnimmt man einer Einmeßkurve, die man mit Wismut-Testlösung unter Zusatz von Bleinitrat-Lösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt hat.

Das bei Reihenanalysen anfallende Bleibromid kann durch Umsatz mit Natriumsulfat mit einer Ausbeute von etwa 70–80% in Natriumbromid zurückverwandelt und nach entsprechender Aufarbeitung wieder benutzt werden.

Beleganalysen zeigt Tabelle 2.

Die geringen Überbefunde nach dem neuen Verfahren können dadurch erklärt werden, daß die Auswertung bei der Quecksilberoxyd-Methode visuell durch Farbvergleich ohne Photometer vorgenommen wurde und die Messungen daher nicht so genau sind.

Um zu prüfen, ob die Wismut-Fällung durch Quecksilberoxyd quantitativ verläuft, wurden 400 µg Wismut mit 2 g Blei in Form von Bleinitrat-Lösung nach dieser Methode gefällt, nach 20 h abfiltriert und im Niederschlag, nach dem Lösen in 20 ml Salpetersäure (1,4), wie beschrieben, das Wismut nach der Thioharnstoff-Methode bestimmt. Die wiedergefundenen Mengen lagen bei: 399 und 400 µg Wismut. Die Quecksilberoxyd-Fällung erfaßt also das gesamte Wismut.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch versucht, das Wismut von den Hauptlegierungsbestandteilen auf andere Art abzutrennen. Zu diesem Zweck wurden je 1 g der Proben

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Prozentgehalt an Wismut nach der:			
		Quecksilberoxyd-Methode	Thioharnstoff-Methode	Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert	Anzahl der Meßwerte
1	11 % Sb 5 % Sn Rest Pb	0,040	0,044	$\pm 0,002$	5
2	18 % Sb 5 % Sn Rest Pb	0,068	0,071	$\pm 0,002$	10
3	45 % Sb Rest Pb	0,026	0,028	$\pm 0,001$	5
4	20 % Sb Rest Pb	0,024	0,027	$\pm 0,001$	5
5	30 % Sb Rest Pb	0,035	0,038	$\pm 0,002$	5
6	40 % Sb Rest Pb	0,027	0,029	$\pm 0,002$	5

Tabelle 2. Beleganalysen

Nr. 1 bis 6 durch Zusatz von 10 ml 50 proz. Weinsäure und 8 ml Salpetersäure (1,4) unter Erwärmung gelöst. Das Wismut, zusammen mit dem Kupfer, Silber und geringen Mengen Antimon sowie Blei, wurde mit etwa 30 Tropfen 15 proz. Natriumsulfid-Lösung ausgefällt, abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wurde im 100 ml Meßkolben mit 20 ml Salpetersäure (1,4) zerkocht, auf etwa 40 ml verdünnt und die Stickoxyde durch Kochen vertrieben. Nach dem Abkühlen auf 20° C wurden 10 ml 4 proz. Natriumfluorid-Lösung und 25 ml 8 proz. Thioharnstoff-Lösung zugegeben, zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und partiell filtriert. Das klare gelbe Filtrat wurde gegen einen Blindansatz unter den oben genannten Bedingungen photometriert. Die Meßwerte zeigten völlige Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle 2.

Die Abtrennung des Wismuts auf diesem Wege ist somit quantitativ und relativ einfach möglich. Zu ähnlich guten Ergebnissen kam der Verfasser bei der Abtrennung des Kupfers von Blei und den Begleitelementen unter diesen Bedingungen (Na₂S), worüber noch zur gegebenen Zeit berichtet wird.

Zusammenfassung

Es wird über eine photometrische Wismut-Bestimmung in Blei und seinen Legierungen mit Thioharnstoff berichtet. Das bekannte Verfahren von C. Mähr und anderen Autoren wird nach Abtrennung der Hauptmenge des Bleis als Bromid durch Zugabe von Weinsäure so verbessert, daß auch der Wismut-Gehalt von Blei-Legierungen mit Antimon-Gehalten bis zu 45% schnell und sicher bestimmt werden kann. Es lassen sich Wismut-Gehalte von 0,001 bis 0,5% bestimmen. Die höchste Abweichung von den Sollwerten beträgt $\pm 3\%$. Das Verfahren beansprucht für eine Einzelbestimmung etwa 60 Minuten. Ferner wurde die Flüchtigkeit des Wismutbromids untersucht und Bedingungen zur Trennung des Wismuts durch Anfällen mit Natriumsulfid vom Blei, Antimon und Zinn angegeben.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Blumenthal und Herrn Dr. H. U. v. Vogel für die Unterstützung dieser Arbeit meinen Dank aussprechen. Ich danke Herrn Salewski für die Hilfe bei der praktischen Ausführung.

Eingeg. am 14. Juli 1952 [A 464]