

Abtrennung geringer Zink-Mengen durch Verdampfung im Wasserstoff-Strom

Von Prof. Dr. WILHELM GEILMANN und Dipl.-Chem. ROLF NEEB, Mainz

Aus der Anorganisch-analytischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Mainz

Zur Schnellbestimmung von Zink in Bauxiten, Tonerden, Aluminium, Böden und ähnlichen Stoffen verdampft man das Zink im Wasserstoff-Strom und analysiert den in einem Sublimationsrohr niedergeschlagenen Zink-Spiegel. Das Verfahren ist allgemein anwendbar, wenn geringe Zink-Mengen neben anderen, durch H_2 nicht reduzierbaren Oxyden erfaßt werden sollen, wobei geringe Mengen anderer flüchtiger Metalle nicht stören.

Die Bestimmung geringster Zink-Gehalte in oxydischen Naturstoffen oder technischen Produkten stößt auf Schwierigkeiten, sobald diese säurelöslich sind und eines besonderen Aufschlusses bedürfen. Abgesehen von der erheblichen Verlängerung der Arbeitszeit durch den Aufschluß tritt eine gewisse Unsicherheit der Ergebnisse dadurch auf, daß durch die in größerer Menge verwandten Aufschlußmittel und Reagenzien die Gefahr der Einschleppung von Zink-Spuren gegeben ist, die auch durch die Ausführung eines Blindversuches nur bedingt beseitigt werden kann.

Diese Fehler würden weitgehend verschwinden, wenn es gelingen sollte, durch reduzierendes Erhitzen das Zink aus derartigem Probematerial quantitativ zu verdampfen und zu sammeln. Auf diese Weise wäre nicht nur der unbequeme Aufschluß mit seinen Fehlern ausgeschaltet, sondern auch die eigentliche Zink-Bestimmung selbst erheblich vereinfacht, da sie sich allein auf die aus der Probe isolierte, geringe Metallmenge erstrecken würde. Hiermit wäre nicht nur eine größere Sicherheit der Bestimmung selbst, sondern auch ein erheblicher Zeitgewinn verbunden.

In der Literatur sind häufiger erfolgreiche Versuche zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Zinks durch Verdampfung bei höherer Temperatur beschrieben worden, wobei sowohl im Vakuum als auch bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wurde. (Zusammenfassung bei Töpelmann¹⁾).

Für die praktische Analyse schien das nachstehend kurz skizzierte Arbeitsverfahren infolge der äußersten Einfachheit besonders geeignet.

In einem einseitig zur Kapillare ausgezogenen Quarzrohr wird das Probegut im Wasserstoff-Strom auf genügend hohe Temperatur erhitzt, wobei das reduzierte Zink verdampft und mit anderen flüchtigen Metallen in der Kapillare als Metallspiegel abgeschieden wird.

In der Säurelösung des Spiegels kann anschließend die eigentliche Zink-Bestimmung ausgeführt werden. — Das vorgesehene Arbeitsverfahren würde sich demnach in drei Abschnitte aufteilen, nämlich:

- 1.) Die Abtrennung und Sammlung des Zinks durch Sublimation im Wasserstoff-Strom.
- 2.) Das Herauslösen des als Metallspiegel abgeschiedenen Zinks.
- 3.) Die eigentliche Zink-Bestimmung in der erhaltenen Lösung.

¹⁾ H. Töpelmann; in Böttger: Physik. Methoden der analyt. Chem., Leipzig 1939.

1. Abtrennung des Zinks durch Verdampfung im Wasserstoff-Strom

Man erhitzt in durchsichtigen, freilich nicht völlig blasenfreien Quarzrohren von 1 mm Wandstärke und 10 bzw. 20 mm lichter Weite. Die Rohre sind einseitig zu einer schlanken, 15–20 cm langen Kapillare ausgezogen, die am Ansatz 3–4 mm weit ist und sich gleichmäßig nach dem Ende zu auf 1,5–2 mm verjüngt (Bild 1).



Bild 1
Sublimationsrohr

Nach häufigerem Gebrauch, besonders aber bei der Prüfung Alkali- oder Fluorid-haltiger Proben werden die Rohre oberhalb des Schiffchens und vor allem an der Ansatzstelle der Kapillare trübe und später brüchig. Das Trübwerden ist nicht nur ein Schönheitsfehler, sondern eine starke Trübung bedingt auch merkliche Zink-Verluste, die bis zu 10 % betragen können. Durch Erhitzen in einer Sauerstoff-Leuchtgasgebläseflamme bis dicht zum Erweichungspunkt ist die Trübung meist zu beseitigen. Gelingt dies nicht oder ist das Rohr brüchig geworden, so wird eine neue Kapillare ausgezogen. Hiermit ist ein Verlust von 1–2 cm der Rohrlänge verknüpft. Sind durch mehrfaches Ausziehen die Rohre zu kurz geworden, so werden die noch brauchbaren Teile zweier Rohre zu einem Rohr zusammengeschmolzen, worauf sie wieder für eine Reihe von Versuchen brauchbar sind. Bei nicht zu hoher Reaktionstemperatur und dem Fehlen besonders aggressiver Bestandteile in der Probe sind 10–20 Bestimmungen durchführbar, ehe eine Erneuerung der Kapillare erforderlich wird.

Zur Aufnahme der Proben dienen Schiffchen entsprechender Größe. Als brauchbar erwiesen sich Schiffchen aus unglasierter Porzellan, die aber fast immer Zink führen. Durch ein 2stündiges Erhitzen auf 1150 °C im Wasserstoff-Strom ist das Zink restlos zu entfernen. Hierbei färben sich die Schiffchen grau bis schwarz, was für ihre Brauchbarkeit belanglos ist. Selbstverständlich ist das Erhitzen so oft zu wiederholen, bis kein Zink-Spiegel mehr erscheint.

Als völlig unbrauchbar erwiesen sich glasierte Schiffchen, sie führen wesentlich mehr Zink und die Glasur wird blasig aufgetrieben. Auch leidet der Quarz wesentlich stärker als bei Verwendung nicht glasierter Schiffchen. Ebenso sind Magnesiaschiffchen infolge ihres stärkeren Zink-Gehaltes und der Zerstörung des Quarzes an der Auflagestelle nicht zu verwenden.

Schiffchen aus Sinterkorund sind gut brauchbar, wenn sie durch ein 2stündiges Erhitzen im Wasserstoff auf 1150 °C von den vorhandenen Zinkspuren befreit sind.

Sehr gut bewährten sich Schiffchen aus reinstem Graphit, die aus Spektalkohle selbst gefräst wurden. Aber auch diese sind vor Gebrauch auszuheizen, da sie fast immer beim ersten Erhitzen einen geringen Metallspiegel liefern.

Die Länge der Schiffchen muß so bemessen sein, daß sie aus dem mittleren, gleichmäßig heißen Teil des Ofens nicht herausragen. Für die engen Quarzrohre wurden Schiffchen von 40 mm Länge, 7 mm Höhe und einem Fassungsraum von etwa 0,5 g verwandt, während im weiteren Rohr solche von 80–100 mm Länge und einer Höhe von 10–12 mm verwendet wurden.

In einem Abstand von 1 cm liegt vor dem Schiffchen ein Strömungskörper, dem die Aufgabe zukommt, den Rohrquerschnitt so weit zu verengen, daß eine so hohe Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Stromes entsteht, die eine Diffusion des Zink-Dampfes entgegen dem Gasstrom ausschließt. Als Strömungskörper dient ein beiderseitig rund zugeschmolzenes Quarzrohr von 5–8 cm Länge, dessen äußerer Durchmesser 1 bis höchstens 2 mm geringer ist, als die lichte Weite des Rohres, in dem er verwendet werden soll.

Das Erhitzen des Rohres erfolgt in einem Röhrenofen, der über einen Regeltransformator mit Netzstrom betrieben wird und der eine Temperatur von 1150 °C zu erreichen gestattet²⁾.

Die unbedingt erforderliche Kontrolle der Ofentemperatur ermöglicht ein zwischen Ofenwand und Quarzrohr geschobenes Platin-Platinrhodium-Thermoelement.

Die nachstehende Skizze zeigt den Aufbau der Reduktions- und Sublimationseinrichtung zur Genüge (Bild 2).

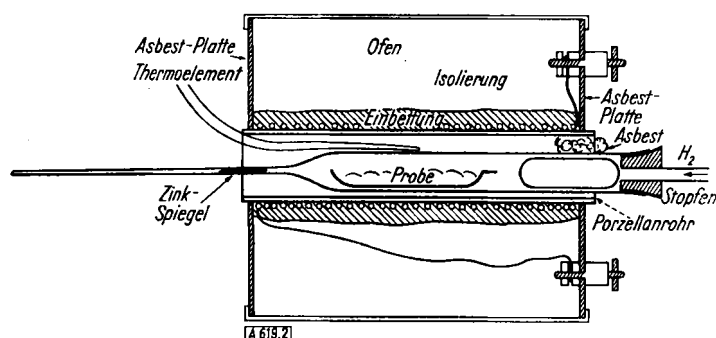


Bild 2
Ofen mit Rohr (etwa 1/4 nat. Größe)

Der für die Reduktion erforderliche Wasserstoff wird über ein Reduzierventil einer Bombe entnommen und zunächst durch eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche geleitet, die als Blasenähler dient. Anschließend durchströmt er ein in üblicher Weise mit Phosphorpenoxyd und Glaswolle beschicktes Trockenrohr von 30 mm Weite und 350 mm Länge, von wo er durch einen nicht zu langen Gummischlauch in das Reduktionsrohr geleitet wird.

Die Höhe der Erhitzungstemperatur ist gegeben durch den Dampfdruck des Metalles und die Reduktionstemperatur des Oxydes. Im Interesse der Schnelligkeit der Verdampfung und der der Reduktion des Oxydes sollte sie möglichst hoch gewählt werden, was sich aber im Interesse der Lebensdauer von Reduktionsrohr und Ofen verbietet. Zweckmäßig wird sie so hoch gewählt, daß Reduktion und Verdampfung noch genügend schnell verlaufen und Rohr und Ofen nicht unnötig stark beansprucht werden.

Zur Ermittlung des günstigsten Temperaturgebietes wurden Gemische von reinstem, Zink-freiem Aluminiumoxyd und bekannten Zinkoxydmengen jeweils 1 h auf steigende Temperaturen erhitzt und die verflüchtigte und als Metallspiegel in der Kapillare niedergeschlagene Zink-Menge nach dem später geschilderten Verfahren ermittelt. Das Ergebnis einer der mehrfach durchgeführten Versuchsreihen, bei denen Einwaagen von 0,1–0,12 g angewandt wurden, gibt die Tabelle 1 wieder.

Temperatur °C	Zink-Menge in µg		Zink in %
	angewandt	gefunden	
600	32,1	—	—
700	28,6	3,6	13
800	30,1	12,6	42
900	28,5	23,4	82
1000	31,6	32,2	100,2
1100	28,4	28,9	100,2

Tabelle 1
Einfluß der Erhitzungstemperatur auf die Zink-Ausbeute

²⁾ Ein geeigneter käuflicher Ofentyp ist der in der Liste von Heraeus aufgeführte „Marsofen“ K.C.S. 28, der mit einem Regeltransformator gekuppelt ist. Wir arbeiteten bisher mit selbst hergestellten Öfen.

Es zeigt sich, daß die Reduktion des Oxydes und Verdampfung des Zinks bei 700 °C merklich wird und daß zur völligen Verdampfung eine Temperatur von 1000 °C und mehr erforderlich ist, um innerhalb einer Stunde eine vollständige Zink-Verflüchtigung zu erreichen.

Um die Geschwindigkeit des Zink-Überganges bei dieser Temperatur zu erhalten, wurde in weiteren Versuchsreihen die Menge des nach verschiedener Erhitzungsdauer in der Kapillare abgeschiedenen Zinks ermittelt. Das Ergebnis zweier, mit verschiedenen Probemengen und Zink-Gehalten durchgeführten Versuchsreihen geht aus Tabelle 2 hervor.

Erhitzungs- zeit min.	Einwaage mg	Zink		Ein- waage mg	Zink	
		angew. µg	gefun- den %		angew. µg	gefun- den %
15	105	299	63,5	692	11,7	94,0
30	110	313	98,4	687	11,7	100,0
60	99	282	101,4	730	12,4	101,6
120	103	294	100,3	727	12,4	100,5
180	110	313	99,1			

Tabelle 2
Geschwindigkeit des Zink-Überganges bei 1000 °C

Kleinere Zink-Mengen sind bereits in einer halben Stunde quantitativ überzutreiben, während für größere Mengen eine Stunde erforderlich ist. Die Zeit der Verdampfung erweist sich, wie durch weitere Versuche bestätigt ist, als kaum abhängig von der angewandten Probemenge. Durch eine Steigerung der Erhitzungstemperatur auf 1100 °C läßt sich die quantitative Verflüchtigung verkürzen.

Demnach ergibt sich für die Abtrennung des Zinks aus einem Oxydgemisch, das neben Zinkoxyd nur unbedeutende Mengen anderer durch Wasserstoff reduzierbare Oxyde flüchtiger Metalle enthält, die folgende Arbeitsvorschrift:

Das mit der Probe beschickte Schiffchen, deren Menge je nach dem zu erwartenden Zink-Gehalt von 0,10 g und weniger bis zu 5–10 g schwanken kann, wird in das passende Quarzrohr überführt, der Strömungskörper eingeführt (s. Bild 1) und das Rohr mit Wasserstoff gefüllt, so daß die Luft restlos vertrieben ist. Dann führt man das Rohr in den bereits auf 700 °C vorgeheizten Ofen, wobei darauf zu achten ist, daß das Schiffchen in den mittleren, gleichmäßig heißen Ofenteil gelangt. Während ein Wasserstoff-Strom von 2–3 Blasen pro sec das Rohr durchstreicht, wird die Temperatur auf 1000 bis 1050 °C gebracht und das Schiffchen etwa eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Danach schaltet man den Ofen ab, zieht das Rohr schnell aus dem Ofen und läßt es im Wasserstoff-Strom erkalten. Das sowohl beim Einführen als auch Herausziehen des Quarzrohres an der Kapillarenmündung entstandene Flämmchen wird jeweils ausgeblasen.

Das in der Probe vorhanden gewesene Zink findet sich als mehr oder weniger ausgedehnter und kräftiger Metallspiegel im Anfang der Kapillare, in ihm erfolgt die eigentliche Zink-Bestimmung.

Bei Serienversuchen arbeitet man zweckmäßig mit 2 Quarzrohren und bereitet das zweite zum Erhitzen vor, während das erste sich noch im Ofen befindet. Nach dem Herausziehen des ersten Rohres wird das zweite in den auf etwa 700 °C abgekühlten Ofen eingeführt, so daß ohne Zeiteinbuße mit geringstem Wärmeverlust die nächste Sublimation folgen kann.

2. Herauslösen des Zink-Beschlages aus der Kapillare

Nach dem Erkalten des Reduktionsrohres werden zunächst Strömungskörper und Schiffchen sowie verstreute Substanz entfernt. Danach wird der Spiegel in folgender Weise gelöst.

Das Reduktionsrohr wird mit der Kapillare nach unten senkrecht gehalten oder bei weniger Übung eingespannt. Unter der Kapillarenspitze steht ein kleines Quarzschälchen so, daß die Wand von der Kapillare berührt wird. Mit einer Kapillarpipette, einem entsprechend langen, einseitig zur schlanken Spitze ausgezogenen, 6 mm weitem und mit einer Gummikappe verschlossenem Quarzrohr, gibt man 2–3 Tropfen heiße Salzsäure 1:1 auf die

Ansatzstelle der Kapillare, worauf sie durch die Kapillare über den Spiegel in das Schälchen fließt. Darauf folgt ein Tropfen Perhydrol, der aus einer zweiten Pipette in gleicher Weise eingeführt wird. Hiernach läßt man wiederum 1–2 Tropfen Säure und einen Tropfen Perhydrol einfließen und wiederholt dies noch 1–2 mal, bis der Spiegel gelöst ist. Im Ganzen wird man nicht mehr als 1–1,5 ml Säure und 3–4 Tropfen H_2O_2 benötigen. Danach wird mit 1–2 ml Wasser, ebenfalls tropfenweise aus einer Pipette gegeben, nachgespült, wobei das Spülwasser ebenfalls im gleichen Quarzschälchen aufgefangen wird.

Lösung und Waschwasser werden zunächst bei aufgelegtem Uhr-glas bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt und dann auf dem Wasserbad eingedampft (ein längeres Erhitzen des Trocken-rückstandes ist jedoch zu vermeiden). Beim Eindampfen auf freier Flamme oder dem Sandbade konnten Zink-Verluste von einigen μg beobachtet werden, wobei dahingestellt bleibt, ob sie durch Verdampfung von $ZnCl_2$ oder durch Spritzverluste verursacht sind.

Das beschriebene Löseverfahren genügt in fast allen Fällen, um den Zink-Spiegel zu lösen. Ein gelegentlich in der Kapillare zurückbleibender, meist bräunlicher Anflug ist bedeutungslos, da er Zink-frei ist.

Sind stärker Blei-haltige Spiegel angefallen, so ist ein Lösen durch heiße HNO_3 1:1 in gleicher Weise vorzuziehen, wobei nur anstatt des Perhydrols jeweils 2–3 Tropfen Wasser verwandt werden, um die in HNO_3 schwer löslichen Nitrate fortzuführen. Die eingedampfte Endlösung muß durch mehrfaches Abdampfen mit einigen Tropfen HCl vom Nitrat befreit werden.

Die verwandten Reagenzien müssen auf Zink-Freiheit geprüft werden. Das benötigte Wasser ist doppelt zu destillieren, am besten durch einen Quarkühler und wird in einem Gefäß aus Kunststoff aufbewahrt. Die nötige Salz-säure wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in reines Wasser bereitet und ebenfalls in einer Flasche aus Kunst-stoff aufbewahrt.

Die Lösungen werden am besten in kleinen Quarzschäl-chen oder Quarzriegeln eingedampft, da Porzellan und Glas gelegentlich Zink enthalten und abgeben kann.

3. Die Bestimmung des Zinks

Sie geschieht in dem eingedampften, oft kaum sichtbaren Rückstand im Quarzschälchen durch polarographische oder kolorimetrische Bestimmung.

Die Metallspiegel enthalten nicht nur Zink, sondern sie können wechselnde Mengen anderer Metalle führen, die ebenfalls verflüchtigt und reduziert wurden.

Probe	Zn %	Pb	Bi	Cd	Ag	Tl	Te	Sn	Sb	Ga
Griechischer Bauxit	0,022	+++	+	+	+	—	—	—	—	++
Jugoslawischer Bauxit	0,024	—	—	(+)	+	—	—	—	(+)	++
Ungarischer Bauxit	0,029	+++	+	(+)	(+)	(+)	—	—	—	++
Französischer Bauxit	0,008	++	—	—	+	—	—	—	—	++
Flugstäube aus dem Cal- cinierofen einer Tonerde- fabrik	0,036	+++	+	(+)	+	+	+++	+++	+	+++
	0,004	+++	—	—	+	—	—	+	—	++
	0,013	++	—	—	(+)	+	+	+++	—	+
Böden { U. Käuper	0,006	++	+	—	+	—	—	—	—	+
	Rotliegendes	0,007	++	+	+	—	—	—	—	+
	Kulturboden	0,010	++	+	+	—	—	—	—	+
Rein-Aluminium	0,001	++	—	—	+	—	—	—	—	—
Rein-Aluminium-Oxyd dest.	0,0006	+	—	—	+	—	—	—	+++	+

Tabelle 3. Im Metallspiegel spektrographisch erkennbare Elemente

Einen Hinweis auf die bei der Untersuchung verschiede-ner Produkte beobachteten Begleitstoffe gibt die Tabelle 3. In ihr ist neben dem Zink-Gehalt das Ergebnis der spektrographischen Prüfungen von Metallspiegeln zu-sammengestellt, die bei der Verarbeitung von Proben im Gewicht von 2–5 g anfielen. Zur spektrographischen Un-

tersuchung wurde die Lösung des Spiegels mit 10 mg Kohlepulver eingedampft, der innig verriebene Rückstand in die Bohrung einer Spektralkohle überführt und im Gleichstrombogen abgebrannt.

Aufgeführt sind die aus der Intensität der beobachteten Spektrallinien roh geschätzten Mengen, es bedeutet +++ in größerer Menge vorhanden, ++ deutlich nachweisbare Menge, + gerade sicher erkennbare Menge, (+) unsicher und — nicht nachweisbar.

Abgesehen von dem gelegentlichen Auftreten von Tl, Cd, Sn und Sb ist die allgemeine Anwesenheit von Ga, Pb und Ag überraschend. Die Gegenwart von Silber dürfte bei der hohen Dispersion des benutzten Spektrographen einwandfrei sein, umsomehr, da durch entsprechende Ver-suche die Verdampfung des Silbers besonders geprüft und erwiesen wurde. Der Nachweis von Arsen und Selen wurde nicht versucht, da beide beim Abrauchen mit HCl ver-flüchtigt werden können.

Bei unmittelbarer spektrographischer Prüfung von je-weils 10 mg der Proben treten die Linien der meisten der im Sublimat nachgewiesenen Elemente, abgesehen von gelegentlichen Zink-, Blei- und Gallium-Linien nicht auf. Das Sublimationsverfahren kann demnach als einfaches Anreicherungsverfahren für den spektrographi-schen Nachweis geringster Beimengungen herangezogen werden. Inwieweit es allgemeiner anwendbar und wie groß seine Leistungsfähigkeit ist, müssen die bereits be-gonnenen besonderen Arbeiten ergeben.

Wenn auch die Absolutmengen der das Zink begleitenden Metalle im Vergleich zum Zink gering sein werden, so ist mit merklichen Fehlern der Zink-Bestimmung zu rechnen, wenn die durch sie bedingten Störungen unberücksichtigt bleiben oder durch entsprechende Arbeitstechnik nicht aus-geschaltet werden. Das gilt sowohl für die polarographische wie auch in noch stärkerem Maße für die kolorimetrische Bestimmung.

a) Die polarographische Bestimmung³⁾

Da sehr schnell und auch sicher ausführbar, ist sie in erster Linie für Serienbestimmungen zu empfehlen; sie setzt aber voraus, daß ein entsprechend leistungs-fähiger Polarograph zur Verfügung steht.

Für die hier zu erwar-tenden geringen Zinkge-halte erwies sich das fol-gende Arbeitsverfahren als recht brauchbar.

Auf den im Schälchen ver-blichenen Chlorid-Rückstand gibt man aus einer entspre-chend genau geteilten Mikro-bürette 0,30 bzw. 0,50 ml der polarographischen Grund-lösung und bringt ihn durch geschicktes Drehen und Wen-den der Schale in Lösung. Mit einer zur Kapillare ausgezo-genen kurzen Pipette mit Gummikappe nimmt man die Lösung möglichst quantitativ auf, überführt sie in das nach-

stehend beschriebene Mikro-Polarographiegefäß ohne Nachspülen oder Verdünnen und nimmt das Polarogramm in üblicher Weise auf, das dann gegen eine in gleicher Weise mit den Eindampf-rückständen bekannter Zinkchlorid-Lösungen erhaltene Eich-kurve ausgewertet wird.

³⁾ Betreffs der theoretischen Grundlagen und technischen Einzel-heiten der Durchführung der Bestimmung sei auf die Lehrbücher der Polarographie verwiesen: M. v. Stackelberg: Polarographi-sche Arbeitsmethoden, Berlin, 1950 u. J. M. Kolthoff u. J. J. Lingane: Polarography, New York 1952.

Als Polarographiegefäß dient ein etwa 30 mm langes, 6 mm weites Glasrohr, das einseitig in ein 10 mm weites und ebenso langes Rohrstück übergeht, anderseitig rund zugeschmolzen ist. In der Mitte des Bodens ist ein kurzes Stück Platindraht eingeschmolzen, der beiderseitig zu Ösen gebogen ist (siehe Bild 3a). Das Rohr wird mit soviel Quecksilber beschickt, daß die aus dem Boden ragende Platinöse bedeckt ist.

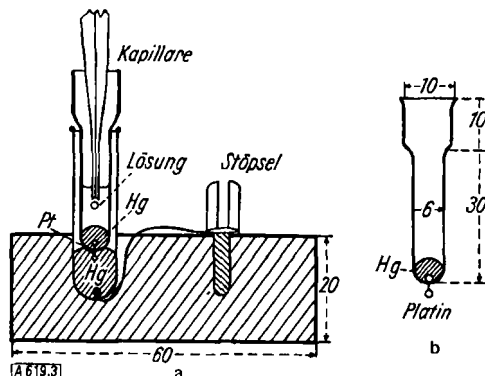


Bild 3
Polarographie-Gefäß (etwa $\frac{2}{3}$ nat. Größe)

Zum Gebrauch steht das Gefäß in einem auf folgende Weise hergestelltem Halter. In eine quadratische Bodenplatte aus Hartholz oder Kunststoff ist ein Loch gebohrt, in das ein einseitig rund zugeschmolzenes Glasrohr von 10 mm Weite und 40 mm Länge eingesetzt wird. In der Kuppe des Bodens ist ein Platindraht eingeschmolzen, der zu einem auf der Bodenplatte eingeschraubten Kontakt führt (siehe Bild 3b). Das Rohr wird mit soviel Quecksilber beschickt, daß die äußere Platinöse des eingesetzten Polarographiegefäßes eintaucht, sobald der erweiterte Teil auf dem Rande des Halterrohres aufsitzt. So ist ein schneller Wechsel der Mikrogefäße und eine gute Justierung zur Tropfkapillare des Polarographen möglich.

Die Grundlösung war in folgender Weise bereitet: In einem 100 ml Meßkolben wurden eingewogen 8 g Ammonchlorid, 1 g Ammoncarbonat und 14 g Seignettesalz. Darauf wurden 60 ml Wasser und 25 ml 2n Ammoniak-Lösung zugegeben und nach völliger Lösung der Salze 5 ml einer frisch bereiteten gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Nach dem Mischen blieb die Lösung einige Stunden stehen, worauf sie mit einer Auflösung von 5 mg Gelatine in 3 ml Wasser versetzt, zur Marke aufgefüllt und gut gemischt wurde. Die Lösung ist einige Zeit haltbar.

Die Mikrogefäße sind für die Bestimmung von Zink-Mengen bis zu etwa 100 μg durchaus brauchbar, wie die Zahlen der Tabelle 4 erweisen. Bei höheren Zink-Konzentrationen sind sie nur bedingt anwendbar, da dann die theoretisch geforderte unpolarisierbare Quecksilber-Oberfläche nicht mehr vorhanden ist, was zu Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf führt.

Zink angewandt μg	6,6	14,2	12,3	29,2	89,2
Zink gefunden μg	6,6	14,1	11,9	30,0	88,8
Fehler %	$\pm 0,0$	- 0,7	- 3,3	+ 2,8	- 0,5

Tabelle 4
Ergebnisse der polarographischen Zink-Bestimmung

Die beobachteten Abweichungen betragen $\pm 5\%$, sie sind durch einen leistungsfähigeren Polarographen und bessere Temperaturkonstanz der Lösungen sicher noch zu verbessern. Für die beabsichtigten Zwecke waren sie aber völlig ausreichend.

b) Die kolorimetrische Zink-Bestimmung

Für die kolorimetrische Bestimmung wird das bekannte Dithizon-Verfahren von H. Fischer und G. Leopoldi⁴⁾ empfohlen, das etwas umständlicher als die polarographische Bestimmung, dafür vielleicht etwas sicherer ist.

⁴⁾ H. Fischer u. G. Leopoldi, Z. analyt. Chem. 107, 241 [1937].

Da die eingedampfte Lösung des Zink-Spiegels nur eine geringe Menge an Begleitstoffen enthält, ist die eigentliche Bestimmung leicht und ohne größeren Reagenzienverbrauch möglich. Da aber mit der Gegenwart an störenden Metallen stets zu rechnen ist, kann auf die Verwendung der vorgeschlagenen Tarnlösungen nicht verzichtet werden. Die Bestimmung selbst erfolgt nach den gebräuchlichen Vorschriften, wie sie in den Lehrbüchern angegeben sind.

4. Leistungsfähigkeit des Verfahrens

Die Abtrennung des Zinks durch Verdampfen im Wasserstoff-Strom und seine Bestimmung im erhaltenen Spiegel führt, wie die Zusammenstellung in Tabelle 5 erweist, in der praktischen Analyse zu recht brauchbaren und gut übereinstimmenden Werten, einerlei, ob kolorimetrische oder polarographische Verfahren zur eigentlichen Zink-Bestimmung verwandt wurden.

Probe	Gefundener Zink-Gehalt in % ZnO		
	durch chem. Analyse	nach dem Reduktionsverfahren polarograph.	kolorimetr.
Bauxit	0,042 %	0,042 %	0,041 %
Bauxit	0,011	0,008	0,009
Tonerdehydrat	0,010	0,011	0,011
Tonerdehydrat	0,031	0,030	0,030
Flugstaub	0,004	0,003	0,003
Flugstaub	0,040	0,045	—
Reinstes Aluminium	0,0006	0,0006	0,0007
Reinstes Aluminium	0,0012	0,0012	0,0012

Tabelle 5
Ergebnisse der Zink-Bestimmung nach verschiedenen Verfahren

Eine so gute Übereinstimmung der Werte der nassen Analyse und denen der Verdampfungsanalyse tritt aber nur in solchen Proben auf, in denen eine Beimengung von Zinkoxyd, aber keine oxydische Verbindung vorliegt, etwa wie Spinell, Silicat oder ähnliche. In solchen Fällen kann auch durch längeres Erhitzen auf 1150–1200 °C nur schwierig, wenn überhaupt, eine völlige Verflüchtigung des Zinks erreicht werden, sobald Quarzrohr und Ofen nicht unnötig stark belastet werden sollen.

Durch Vermischen der Probe mit der gleichen Menge eines Zuschlages läßt sich die Reaktionstemperatur soweit erniedrigen, daß bei 1000 bis 1150 °C eine völlige Verdampfung des Zinks in kurzer Zeit eintritt.

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich als besonders geeignet ein Gemisch gleicher Gewichtsteile von Kohlepulver⁵⁾ und Magnesiumoxyd, das durch zweistündiges Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf 1100 °C von allen flüchtigen Elementen befreit war. Die Kohle erleichtert die Reduktion und das Magnesiumoxyd wirkt aufschließend und verdrängt Zink unter Bildung entsprechender Magnesium-spinelle, was sich besonders günstig bei der Prüfung hochgeglühter Tonerde ausprägt, die das Zink als Spinell führt.

Wie die Zahlen der Tabelle 6 erweisen, sind beim ein-stündigen Erhitzen mit Zuschlag auch bei hochgeglühten Tonerden Zink-Werte zu erhalten, die mit den auf nassem Wege gefundenen bestens übereinstimmen.

Sollwert nasse Analyse	Nach dem Verdampfungsverfahren			
	1050 °C	1150 °C	1150 °C + C	1150 °C + C + MgO
0,009 %	—	—	0,008 %	0,009 %
0,012	0,002 %	0,011 %	0,012	0,012
0,013	—	0,009	0,013	0,013

Tabelle 6
Zink-Bestimmungen in calcinierter Tonerde

⁵⁾ Recht bewährt hat sich das käufliche Kohlepulver zu Spektralanalysen, das aber durch 2stündiges Erhitzen im Wasserstoff-Strom von Spuren Zink befreit werden muß.

Wenn auch der Zuschlag von Kohle allein in manchen Fällen bereits genügt, so ist allgemein die Verwendung des MgO—C-Gemisches vorzuziehen, das mit der gleichen Menge der Probe in einer Achatschale innig verrieben wird.

Die Vollständigkeit der Zink-Verdampfung durch Mitwirkung der Kohle bei schwer zersetzlichen Zink-Mineralen wurde noch auf andere Art bewiesen. Der nach dem Erhitzen von jeweils 10 mg verbliebene Rückstand wurde mit Kohle gemischt im Gleichstrombogen spektrographisch geprüft. Während beim Zinkspinel nach 2stündigem Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf 1150 °C im Rückstand noch Zink erkennbar war, ergab ein Gemisch von Spinel und Kohle nach 1stündigem Erhitzen auf gleiche Temperatur im Spektrum keine Andeutung der Zink-Linien.

Das Gleiche war beim Zinksilicat nach 1stündigem Erhitzen auf 1150 °C der Fall, das Gemisch mit Kohle erwies sich als Zink-frei.

Die Zuverlässigkeit und allgemeine Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Arbeitsverfahrens konnte durch einen Vergleich mit den von K. H. Wedepohl⁶⁾ spektrographisch an den gleichen Mineralen⁷⁾ gefundenen Ergebnissen bestätigt werden. Wie Tabelle 7 ergibt, ist die Übereinstimmung der Befunde durchaus zufriedenstellend.

Mineral	Wert Wedepohl spektrograph.	durch Verdampfungsanalyse		
		1050 °C	1150 °C	1150 °C + C + MgO
Feldspatbasalt ..	0,007 %	0,012 %		0,013 %
Ind. Deccanbasalt	0,016	0,009	0,011 %	0,011
Kaolinit	0,003	0,004		0,0045
Montmorillonit ..	0,015	0,008		0,012
Olivin	0,005	0,003	0,005	0,005

Tabelle 7
Vergleich mit spektrographisch erhaltenen Werten

Die Abweichungen können durch Ungleichmäßigkeiten der Proben bedingt sein. Es zeigt sich weiter, daß ein Erhitzen auf 1050–1150 °C im Wasserstoff-Strom meistens ausreicht, um alles Zink zu verdampfen und nur in einigen Fällen ein Zuschlag von Kohle und Magnesiumoxyd erforderlich ist.

Von grundsätzlicher Bedeutung für die Sicherheit der erhaltenen Zink-Werte ist die Voraussetzung, daß die zu untersuchenden Proben weder mit Zink noch Zink-haltigem Material aller Art in Berührung kamen. Das gilt vor allem für die Verwendung von Siebsätzen, die fast immer aus Zink-haltigen Metallen gefertigt sind. Hier können erhebliche Verunreinigungen eintreten, wie aus den Versuchsergebnissen der Tabelle 8 hervorgeht, die anfielen, als jeweils 5 g Material 5 min in einem der üblichen Siebsätze aus Messing und Bronze kräftig geschüttelt wurden.

Probematerial	Zink-Gehalt in %		Aufnahme pro 1 g in µg
	vor d. Sieben	nach d. Sieben	
Quarz, Bergkristall 3–5 mm gereinigter Seesand, 1 mm ..	0,000	3–5·10 ⁻³	30–50
Bausand, fein, rundkörnig ..	0,000	8–10·10 ⁻³	80–100
Lehmiger Boden	0,000	6–7·10 ⁻³	60–70
Lößboden	5,4·10 ⁻³	10·10 ⁻³	46
	5,0·10 ⁻³	8·10 ⁻³	30

Tabelle 8
Verunreinigung mit Zink beim Sieben der Proben durch Messingsiebe

Die ersten drei Proben waren durch Auskochen mit Säure und anschließendes Glühen im Wasserstoff-Strom völlig von Zink befreit, während die Bodenproben in natürlichem

⁶⁾ K. H. Wedepohl, *Geochimica Cosmochim. Acta* 2, 93 [1953].

⁷⁾ Für die freundliche Überlassung der untersuchten Mineralproben sei Herrn Dr. Wedepohl besonders gedankt.

Zustand verwandt sind. Die Zink-Aufnahme schwankt, ist aber in allen Fällen so beträchtlich, daß eine völlig untragbare Fälschung der Ergebnisse eintritt. Trotz mehrfacher Hinweise in der Literatur auf diese Fehlermöglichkeit ist, eben wegen ihrer Bedeutung, das vorstehende Zahlenmaterial nochmals ermittelt und angeführt.

5. Arbeitsvorschriften für einige Sonderfälle

Das Verfahren ist in solchen Fällen allgemein anwendbar, wo geringe Zink-Mengen neben anderen, durch H₂ nicht reduzierbaren Oxyden erfaßt werden soll, wobei geringe Mengen anderer flüchtiger Metalle nicht stören. Bei Gegenwart anderer, unter den gleichen Arbeitsbedingungen flüchtiger Metalle dürfte es weniger geeignet sein. Ebenso versagt es bei der Gegenwart erheblicher Alkalimengen, die bei ihrer teilweisen Verdampfung das Quarzrohr stark angreifen und schnell zerstören. Im Interesse der Haltbarkeit von Ofen und Quarzrohr wird man bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten, während für die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Zink-Verdampfung eine möglichst hohe Temperatur erwünscht ist.

Da die Vorteile des Bestimmungsverfahrens sich in erster Linie bei Serienuntersuchungen zeigen, ist es angebracht, durch einige Vorversuche bei steigender Temperatur und wechselnder Erhitzungszeit aus den ermittelten Zink-Mengen die günstigsten Bedingungen festzulegen und dabei auch festzustellen, ob die Zink-Ausbeute durch einen Zuschlag gesteigert wird oder nicht.

Die für Zink-Verdampfung günstigsten Arbeitsbedingungen seien nachstehend für einige hier geprüfte Proben angeführt.

A. Tonerdehydrat

Erhitzungstemperatur 1050–1100 °C, Erhitzungszeit 1/2–1 h, je nach der Menge der Einwaage. Die Proben können ohne weiteres erhitzt werden, jedoch empfiehlt sich eine Entwässerung durch Vorglühen bei 600 °C an der Luft.

In gleicher Weise können andere Metallhydroxyde wie Eisen, Mangan, Titan u. a. untersucht werden.

B. Bauxite

Erhitzungstemperatur 1050–1100 °C, je nach Probemenge und Zink-Gehalt 1/2–1 Stunde. Ein Vorglühen an der Luft ist nur bei stark hydrathaltigen oder humosen Proben erforderlich. Selbst ein hoher Eisengehalt stört die Zink-Verflüchtigung nicht.

C. Böden⁸⁾

Wie Bauxite. Stärker humose Böden (Humusgehalte über 5–10 %), müssen vorgeglüht werden, um die Verunreinigung der Kapillare durch teerige Beschläge zu verhüten. Ein Verlust an Zink tritt nicht ein, wenn ein Erhitzen über 800 °C vermieden und für ausreichenden Sauerstoff-Zutritt gesorgt wird, wie durch umfangreiche Versuche festgestellt wurde.

D. Calcinierte Tonerde und Flugstäube

Der gesamte Zink-Gehalt wird nur dann erfaßt, wenn die Erhitzungstemperatur auf 1100–1200 °C gesteigert wird und die Probe mit einem Zuschlag von Kohle oder noch besser einem Gemisch gleicher Teile Kohle und Magnesiumoxyd versehen ist. Der Zusatz soll der Probemenge gleich und mit ihr innig verrieben sein. Bei Flugstäuben kann unter Umständen ein Zuschlag unterbleiben, jedoch muß eine Erhitzungstemperatur von 1150 °C gewählt werden.

E. Gesteine und Silicate

In den meisten Fällen wird ein Erhitzen auf rund 1100 °C genügen, um alles Zink zu verdampfen. Das Erhitzen mit Zuschlag kann erforderlich sein, wie durch Sonderversuch ermittelt werden muß.

⁸⁾ W. Geilmann u. R. Neeb, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde*, im Druck.

F. Aluminium

Aus 1–3 g Aluminium-Spänen wird das Zink in einer Stunde bei 1050–1100 °C quantitativ verdampft.

Die Bestimmung ist auch in der Weise möglich, daß das Metall zunächst in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne gebracht wird. Die Nitate werden durch Glühen restlos in die Oxyde überführt und diese anschließend im Wasserstoff-Strom bei 1050–1100 °C erhitzt.

Obgleich wesentlich umständlicher, bietet dieses Verfahren gelegentlich erhebliche Vorteile, nämlich dann, wenn das Metall einen größeren Magnesium-Gehalt aufweist. Metallisches Magnesium würde verdampfen und das Zink begleiten, während Magnesiumoxyd durch H₂ nicht reduziert wird und damit auch kein Magnesium-Beschlag auftritt.

Auch Antimon, das aus dem Metall nicht verdampft werden kann, wird bei dieser Behandlung aus dem Oxyd reduziert, verdampft und im Metallbeschlag nachweisbar.

Als Beleg für die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Arbeitsverfahrens können die in Tabelle 9 angeführten, bei der Untersuchung von Produkten der Aluminium-Industrie gefundenen Zahlen gelten. Hier sind die nach dem

Probe	Angewandt in g	Zink in %		Abweichung
		gefunden	Sollwert	
Bauxit	0,236	0,027	0,025	+0,002
	0,344	0,0088	0,0072	+0,002
	0,258	0,020	0,020	±0,000
Tonerdehydrat	0,186	0,0096	0,0088	+0,0008
	0,179	0,039	0,038	+0,001
Flugstaub	0,300	0,0024	0,003	–0,0006
	0,105	0,036	0,035	+0,001
Calc. Tonerde	0,300	0,010	0,010	±0,000
	0,300	0,010	0,0096	+0,0004
	0,450	0,007	0,007	±0,000
Metall direkt	1,11	0,00058	0,0006	–0,00002
	1,53	0,0420	0,040	+0,002
Oxydat. Verf.	1,04	0,0006	0,0006	±0,000
	0,998	0,0012	0,0012	+0,000

Tabelle 9

Untersuchungsergebnisse nach dem Verdampfungsverfahren

Verdampfungsverfahren und den gebräuchlichen Analysenverfahren an den gleichen Proben erhaltenen Ergebnisse nebeneinandergestellt.

Die Genauigkeit der Bestimmung, die bei Verwendung eines modernen, leistungsfähigeren Polarographen noch etwas höher sein wird, dürfte für die praktische Analyse völlig ausreichen. Die Neigung zu etwas höheren Werten ist eindeutig vorhanden. Diese dürften wahrscheinlich die richtigeren sein, da hier alle die Fehlermöglichkeiten fehlen, die bei der nassen Analyse zu Zink-Verlusten führen.

Von wesentlicher Bedeutung für die Praxis ist die Schnelligkeit der Bestimmung und der geringe Aufwand an Reagenzien, Material und effektiver Arbeitszeit. Eine recht großzügige Kostenberechnung ergibt für die einzelne Bestimmung, die etwa 2½ h dauert, einen Kostenaufwand von 6–7 DM, während die übliche Bestimmung auf nassem Wege eine wesentlich längere Zeit beansprucht und einen größeren Materialaufwand benötigt, so daß sie sicherlich den 3–5fachen Kostenaufwand beansprucht.

Zusammenfassung

Als Schnellverfahren zur Bestimmung geringer Zink-Gehalte in Bauxiten, Tonerde, Böden und ähnlichen Stoffen sowie im Aluminium wird die Verdampfung des Zinks durch Erhitzen im Wasserstoff-Strom mit der anschließenden Ermittlung im abgeschiedenen Metallsiegel auf polarographischem oder kolorimetrischem Wege vorgeschlagen.

Die Einzelheiten der Verdampfung des Zinks und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens werden aufgezeigt. Besonders hervorzuheben ist die Schnelligkeit der Bestimmung, die in etwa 2 Stunden durchführbar ist.

Den Vereinigten Aluminiumwerken sei für die Überlassung des benötigten Untersuchungsmaterials auch hier gedankt.

Eingeg. am 19. Juli 1954 [A 619]

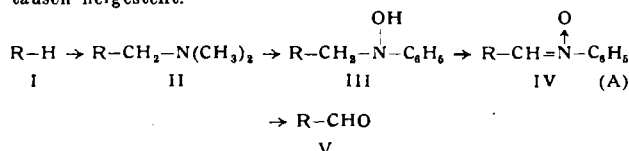
Zuschriften

Darstellung von N-disubstituierten Hydroxylaminen durch Mannich-Reaktionen*)

Von Dr. JAN THESING, HERBERT UHRIG
und ALFRED MÜLLER

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

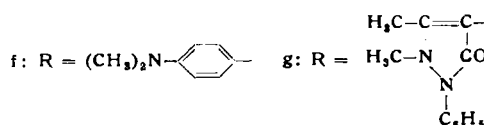
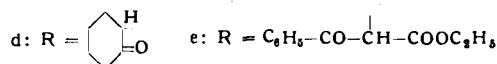
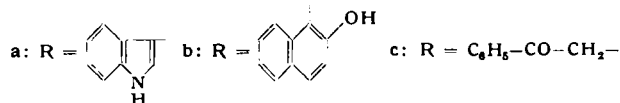
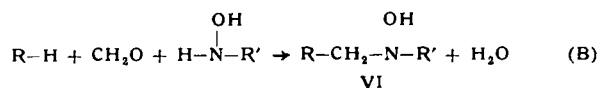
Im Rahmen von Versuchen zur Überführung von Mannich-Basen (I) in die entspr. Aldehyde (V) nach der Reaktionsfolge (A), hatten wir N-substituierte Phenylhydroxylamine (III) aus quartären Salzen von Mannich-Basen¹⁾ sowie aus tert. Mannich-Basen²⁾ und Phenylhydroxylamin durch Aminogruppen-Austausch hergestellt.



Es lag nahe zu versuchen, diese Reaktionsfolge, die den Ersatz eines reaktionsfähigen Wasserstoffs am Kohlenstoff durch die Formyl-Gruppe gestattet, dadurch zu vereinfachen, daß man aus

*) Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, II. vorläufige Mitteil., I. Mittell.: J. Thesing u. D. Witzel, Chem. Ber., im Druck.
1) Vortragsreferat diese Ztschr. 65, 263 [1953]; J. Thesing, Chem. Ber. 87, 507 [1954]. Vgl. a. A. Treibs u. G. Fritz, diese Ztschr. 66, 562 [1954].
2) J. Thesing, A. Müller u. G. Michel, in Vorbereitung.

I, Formaldehyd und N-substituiertem Hydroxylamin durch Mannich-Kondensation entspr. Gl. (B) unmittelbar N-disubstituierte Hydroxylamine aufbaut.



Wie wir fanden, lassen sich N-Alkyl-hydroxylamine ohne Schwierigkeit nach Gl. (B) zu N-disubstituierten Hydroxylaminen umsetzen. Derartige Kondensationen sind uns unter den für Mannich-Reaktionen üblichen Bedingungen*) mit Indol, β-Naphthol, Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoylessigester, Dimethyl-

*) Literatur vgl. F. F. Blicke: The Mannich Reaction in Organic Reactions, Bd. 1 (New York 1942), S. 303.