

ganzen Organismus müßte die Strahlenempfindlichkeit des gesunden Gewebes sich nur unwesentlich ändern, während die Empfindlichkeit des Tumorgewebes wesentlich erhöht werden könnte.

Wir haben diese Hypothese an Mäusen geprüft. Ascites-Tumorzellen wurden in den hinteren Oberschenkelmuskel injiziert und entwickelten dort einen rasch wachsenden festen Tumor. Die Geschwulst wurde bestrahlt während die Maus entweder Luft von 1 Atmosphäre, oder  $O_2$  von 1 Atmosphäre bzw. 3 Atmosphären atmete. Das Ergebnis ist: Eine Tumordosis von 1000 rad in  $O_2$ -Atmosphäre unter Druck entspricht in der Wirkung einer Tumordosis von über 2000 rad in Luft. In diesen Versuchen wurde Epilation und Knochennekrose als subjektives Maß für die Strahlenempfindlichkeit des gesunden Gewebes beobachtet. Die Schädigungen des gesunden Gewebes waren größer für 2000 rad in Luft als für 1000 rad unter  $O_2$ -Druck. Wenn auch die therapeutische Anwendung des  $O_2$ -Effekts von vielen noch ungeklärten Faktoren abhängt, so sind doch die ersten Vorversuche sehr ermutigend.

Eine weitere wichtige Parallele zwischen Strahlenchemie und Strahlenbiologie zeigen die Arbeiten von *Bacq* und *Alexander*. Sie befassen sich mit dem chemischen Schutz gegen Strahlenschädigungen. *Alexander* studiert die Depolymerisation von Polymethacrylsäure und von anderen Polymeren. Der Viscositätsverlust nach der Bestrahlung wird gemessen. *Bacq* bestrahlt Mäuse und mißt die Verschiebung der Dosis letalis 50%<sup>27, 28)</sup>. Beiden Systemen, dem Reagenzglas und der Maus, werden chemische Schutzsubstanzen verabfolgt und die Verminderung der Strahlenwirkung gemessen. Von etwa 150 untersuchten Substanzen zeigten etwa 70% eine weitgehende Übereinstimmung in beiden Tests.

Die bisher erwähnten Methoden die Strahlenwirkung in biologischen und chemischen Systemen benutzten Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen. Wird  $\alpha$ - oder Neutronen-Strahlung verwendet, so wird der Einfluß von  $O_2$  oder von Schutzsubstanzen sehr wesentlich verringert. Die  $H_2O_2$ -Bildung mit  $\alpha$ -Strahlen ergibt beispielsweise ein qualitativ

<sup>27)</sup> Z. M. *Bacq* u. A. *Herve*, Journ. Suisse Med. 60, 1018 [1952].

<sup>28)</sup> P. *Alexander*, Brit. J. Radiol. 26, 413 [1953].

anderes Bild als die  $H_2O_2$ -Bildung mit Röntgenstrahlen. Wegen der hohen lokalen Radikal-Konzentration spielen sich die Reaktionen (5) und (6) in den Teilchenbahnen ab und können kaum durch gelöste Substanzen beeinflußt werden. Die  $H_2O_2$ -Bildung ist daher fast völlig unabhängig von gelöstem  $O_2$ , dem pH-Wert der Lösung oder anderen Agenzien. Während kleinste Verunreinigungen die  $\gamma$ -Strahlenausbeute an  $H_2O_2$  sehr stark beeinflussen, haben wir gefunden, daß die anfängliche  $H_2O_2$ -Bildung mit  $\alpha$ -Strahlen durch Zusatz von 10proz. Ameisensäure oder 20proz. Alkohol in keiner Weise beeinflußt wird. Die Strahlenoxydation von  $Fe^{2+}$ -Ionen zeigt einen  $O_2$ -Effekt von 2,7 für Röntgenstrahlung. Für  $\alpha$ -Strahlen ist das Verhältnis nur 1,69<sup>29)</sup>. Auch in biologischem Material wurde ein wesentlich kleinerer  $O_2$ -Effekt für hochionisierende Strahlung gefunden. Z. B. zeigt das Wurzelwachstum von *Vicia faba* einen  $O_2$ -Effekt von etwa 2,8 für Röntgenstrahlung und nur etwa 1,3 für  $\alpha$ -Strahlung. Ascites-Tumor-Zellen zeigen einen zytologischen  $O_2$ -Effekt von 3,7 für Röntgenstrahlung und von 1,3 für Neutronenbestrahlung usw.

### Zusammenfassung

Die Strahlenchemie kann der Strahlenbiologie neue Wege zum besseren Verstehen der Strahlenwirkung zeigen. Daß strahlenchemische Vorgänge eine Rolle spielen, wenn eine lebende Zelle ionisierender Strahlung ausgesetzt wird, war lange nicht genügend beachtet worden, denn zwischen der Bestrahlung und dem beobachteten biologischen Schaden liegen meist Minuten oder gar Monate. In dieser Zeit laufen ungezählte biochemische Vorgänge ab, die die anfängliche Strahlenschädigung entweder verstärken oder verringern und auf diese Weise die Zusammenhänge verschleieren können. Umso erstaunlicher ist es, daß heute im indirekten Effekt, im  $O_2$ -Effekt, in der Wirkung chemischer Schutzsubstanzen und in der Bedeutung der linearen Ionendichte der Strahlung so klare Parallelen zwischen der Strahlenchemie und Strahlenbiologie bestehen.

Ein eingeg. am 7. Oktober 1954 [A 630]

<sup>29)</sup> N. *Miller*, Trans. Faraday Soc. 50, 690 [1954].

## Aufgaben und Methoden der Spurenanreicherung

Von Privatdozent Dr. HERMANN SPECKER und Dipl.-Chem. HEINRICH HARTKAMP

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck

Die Spurenanreicherung ist notwendig, wenn die zu bestimmenden Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze des Meßverfahrens liegen, oder wenn die Bestimmungen durch die Hauptbestandteile der zu analysierenden Substanzen gestört werden. Demnach ist es die Aufgabe der Spurenanreicherung, sowohl das Konzentrationsverhältnis zwischen Spuren und Hauptbestandteilen als auch die absolute Menge der Spurenelemente hinreichend zu erhöhen. Dabei werden, abweichend von der klassischen Analyse, vor allem Ausschüttelungsreaktionen und Ionen austausch angewendet. Die wesentlichen Grundlagen dazu schufen Friedrich Emich mit seiner Mikrotechnik, Heinrich Ley als Begründer der Chemie der Innerkomplexe und Helmut Fischer, der den Begriff der „extraktiven Anreicherung“ prägte.

### Vorbemerkungen

Die wissenschaftliche und technische Entwicklung der neueren Zeit läßt zunehmend die Forderung nach verfeinerten Analysenverfahren laut werden, die es gestatten, äußerst geringe Mengen eines oder mehrerer Elemente neben extremen Überschüssen anderer Stoffe nachzuweisen und mit befriedigender Genauigkeit quantitativ zu bestimmen. Sie läßt sich mit einer Fülle von Beispielen aus verschiedenen Arbeitsgebieten belegen, so etwa aus der

Agrikulturchemie, Biochemie<sup>1-4</sup>), und Kernchemie<sup>5</sup>), der Korrosionsforschung, Metallurgie und Transistorphysik<sup>6, 7</sup>) und vielen anderen Arbeitsbereichen. Zur Erfüllung dieser

- <sup>1)</sup> K. Scharrer: Biochemie der Spurenelemente, Springer, Berlin, 1941; Mikrochemie 40, 347 [1953].
- <sup>2)</sup> D. P. Hopkins, Chemical Products 16, 409 [1953].
- <sup>3)</sup> R. L. Mitchell: Spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Commonwealth Bureau of soil science, Harpenden 1948.
- <sup>4)</sup> F. A. Pohl, Z. anal. Chem. 139, 423 [1953].
- <sup>5)</sup> O. Hahn, F. Strassmann u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforschung 1, 545 [1946].
- <sup>6)</sup> F. Trendelenburg, diese Ztschr. 66, 520 [1954].
- <sup>7)</sup> W. Heywang u. H. Henker, Z. Elektrochem. 58, 283 [1954].

Forderung bieten sich Analysenverfahren mit niedrigen Nachwelsgrenzen an, z. B. die spektrochemische Analyse, die Polarographie, die Spektralphotometrie und die Radioaktivierungsanalyse. Indessen beträgt die Menge der zu bestimmenden Substanzen, der „Spuren“, häufig nur  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}\%$  vom Ausgangsmaterial, manchmal noch weniger. Zur Kennzeichnung dieses Konzentrationsverhältnisses ist in der anglo-amerikanischen Literatur der Begriff „p.p.m.“ = *parts per million* ( $1 \text{ p.p.m.} = 10^{-6}\%$ ) eingeführt. Solche geringen Gehalte ergeben häufig Analysenwerte, die auch bei Anwendung empfindlicher Meßverfahren unzuverlässig sind. Das trifft besonders dann zu, wenn der „Störpegel“ der jeweiligen Methode durch Art und Konzentration der Hauptbestandteile beeinflußt wird<sup>8, 9</sup>). Die Spurenanreicherung hat nun sowohl das Konzentrationsverhältnis zwischen Spuren und Hauptbestandteilen als auch die zur Analyse gebrachte absolute Menge der Spurenelemente zu erhöhen. Das Maß der Anreicherung, der Anreicherungsfaktor, ist im wesentlichen durch das jeweilige Analysenverfahren vorgeschrieben, durch seine Empfindlichkeit, die Höhe seines Störpegels und durch seine Anfälligkeit gegenüber Störungen durch andere Stoffe.

Beispielsweise können Aluminium-Gehalte in Stahl bis zu  $10^{-8}\%$  ohne wesentliche Probenvorbereitung spektrographisch ermittelt werden<sup>9, 10</sup>). Die photometrische Bestimmung gleicher Gehalte ist nur nach weitgehender Abtrennung des Eisens möglich, weil praktisch alle Farbreaktionen des Aluminiums in ähnlicher Weise auch vom Eisen(III)-Ion gegeben und von diesen z. T. an Empfindlichkeit übertroffen werden<sup>11, 12</sup>). Damit sind dem Analytiker Forderungen gestellt, welchen er mit den klassischen Trennverfahren nicht gerecht werden kann. Methoden zur Abscheidung eines nur wenige Milligramme oder gar Mikrogramme betragenden Spurenkonzentrates von einer großen Menge Ballastsubstanz müssen sich durch hohe Selektivität auszeichnen, müssen sich darüber hinaus mit einem möglichst geringen Aufwand an Material und Arbeitszeit begnügen. Derartige Anreicherungsoperationen sind für einzelne, ganz bestimmte Analysenfälle schon vor langer Zeit ausgearbeitet worden<sup>13</sup>). Aber erst in jüngster Zeit sind breitere Grundlagen für diesen neuen Zweig der analytischen Chemie geschaffen worden. Hier sind vor allem die Arbeiten der Grazer Schule zu nennen, wo Fr. Emich die „Spurensuche“ begründete, deren Methoden seither von G. Gorbach, F. Pohl u. a. systematisch ausgebaut wurden. Daneben stehen die Untersuchungen von Helmut Fischer, von Fr. Feigl und von E. B. Sandell und zahlreiche, mit der Entwicklung der Kernchemie zusammenhängende Arbeiten.

### Chemische Verfahrensgrundlagen

#### 1. Trennschema, Trennfaktor und Anreicherungsfaktor

Der allgemeine Gang jeder Anreicherungsoperation wird entscheidend beeinflußt durch die absoluten Mengen der Hauptbestandteile, die oftmals das bei Makroanalysen übliche Maß übersteigen, durch die absoluten Spurenmengen und durch das Verhältnis beider Größen. Ferner ist die Anreicherung in der Regel eine vorbereitende Operation, deren Zeitbedarf in einer vernünftigen Relation zu dem der eigentlichen Analyse stehen muß. Auch der Materialaufwand unterliegt Beschränkungen. Der Gehalt handelsüb-

<sup>8)</sup> H. Specker, Arch. Eisenhüttenwesen, im Druck.

<sup>9)</sup> O. Schliessmann, ebenda 15, 167 [1941].

<sup>10)</sup> G. Hartleif, ebenda 13, 295 [1940].

<sup>11)</sup> H. Specker u. H. Hartkamp, Z. anal. Chemie 140, 353 [1953].

<sup>12)</sup> E. B. Sandell: Colorimetric determination of traces of metals, 2. Aufl. Interscience Publishers, New York, London 1950.

<sup>13)</sup> W. Noddack u. I. Tacke, Naturwiss. 13, 571 [1925].

licher analysenreiner Chemikalien an Verunreinigungen aller Art liegt zumindest in der Größenordnung der zu bestimmenden Spurenkonzentrationen und muß durch sorgfältige Vorreinigung daraus entfernt werden. Je weniger und reinere Chemikalien man verwendet, desto geringer ist die Gefahr der Einschleppung. Aus diesen Überlegungen ergibt sich eine schematische Arbeitsvorschrift:

- Vorreinigung der Chemikalien;
- Aufschluß der Analysensubstanz — Makroverfahren;
- Zerlegung des Aufschlusses in zwei oder mehr Fraktionen, von denen nach Möglichkeit eine sämtliche Spuren oder die von sämtlichen Spuren getrennten Hauptbestandteile quantitativ enthalten soll;
- Vorbereitung des Spurenkonzentrates zur Analyse — Mikroverfahren;
- Analyse.

Die eigentliche Anreicherung geschieht im Abschnitt c) des Trennungsganges. Der Anreicherungsfaktor R soll hier definiert werden als der Quotient aus den Mengen- bzw. Konzentrationsverhältnissen von Spuren zu Hauptbestandteilen nach und vor der Anreicherung:

$$R = \frac{\frac{m_A}{m_{hA}}}{\frac{m_{so}}{m_{ho}}} = \frac{C_{sA} / C_{hA}}{C_{so} / C_{ho}}$$

Darin bedeuten m und C Mengen bzw. Konzentrationen. Die Indizes s und h bezeichnen Spuren und Hauptbestandteile, o und A den Zustand vor und nach der Anreicherung. Die untere Grenze für den Quotienten  $m_{sA}/m_{hA}$  gibt dasjenige Mengen- bzw. Konzentrationsverhältnis an, bei welchem die nachfolgende Bestimmung gerade noch mit der geforderten Genauigkeit ausgeführt werden kann; sie hängt demnach vom Analysenverfahren ab.

Die Anreicherung soll in möglichst wenigen Schritten möglich sein, weil die Fehler infolge Substanzverlust und Einschleppung von Verunreinigungen der Zahl der Operationen in etwa proportional sind. Das erfordert hohe Trennfaktoren, mithin ein extremes Verhältnis der Verteilungszahlen von Spuren und Hauptbestandteilen.

Der Trennfaktor  $\beta$  und die Verteilungszahl G werden hier auf beliebige Trennverfahren in dem gleichen Sinne angewendet wie bei der Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln<sup>14, 15</sup>). Die Verteilungszahl  $G_A$  einer Substanz A zwischen zwei auf beliebigem Wege voneinander getrennten Fraktionen ist also gleich dem Verhältnis der in den Fraktionen enthaltenen relativen Substanzmengen  $\frac{P}{P+q}$  und  $\frac{q}{P+q}$  von A: Der Trennfaktor<sup>15)</sup> für zwei bei der Fraktionierung getrennte Substanzen A und B ist

$$\beta = \frac{G_A}{G_B}$$

Damit bei einer Anreicherung die Spuren von vornherein in einer Fraktion gesammelt werden und man sich auf die Verarbeitung dieser einen Fraktion beschränken kann, müssen die Verteilungszahlen  $G_s$  und  $G_h$  von Spuren und Hauptbestandteilen die Bedingung:  $G_s < 1 < G_h$  oder  $G_s > 1 > G_h$  erfüllen. Bei sehr kleinem bzw. sehr großem  $G_s$  hängt die Zahl n der notwendigen Schritte bzw. der Anreicherungsfaktor R nur noch von  $G_h$  ab<sup>16)</sup>: Angenähert ist dann

$$R = G_h^n$$

Die Trennverfahren der klassischen Analyse, Fällung und Filtration, liefern in der Makro- und Mikroanalyse hohe Trennfaktoren. Zur Spurenanreicherung können sie nur mit Einschränkung benutzt werden, nämlich dann, wenn aus der Lösung einer Substanz die Spuren selektiv niedergeschlagen werden können.

<sup>14)</sup> K. A. Varteressian u. M. R. Fenske, Ind. Engng. Chem. 29, 270 [1937].

<sup>15)</sup> E. Hecker, Z. Naturforsch. 8b, 77 [1953].

<sup>16)</sup> Dies gilt nur bei linearen Verteilungsfunktionen, also mit  $\frac{dG}{dx} = 0$

Analytische Niederschläge und Filter neigen dazu, an ihrer großen Oberfläche andere Lösungsgenossen so fest zu adsorbieren oder einzuschließen, daß man sie daraus nicht mehr auswaschen kann<sup>16)</sup>. Auf diese Weise würden bei der Fällung eines Hauptbestandteiles die Spuren ganz oder teilweise mitgerissen werden, so daß ihre Anreicherung und Bestimmung vereitelt wird. Daraus ergibt sich eine erste Grundregel für alle chemischen Anreicherungsverfahren:

In keiner Phase der Anreicherung darf der Hauptbestandteil in fester Form auftreten. Filtrationen sind zu vermeiden.

Mitunter sind Mitreißeffekte jedoch ein sehr nützliches Hilfsmittel bei der Verarbeitung von Spurenkonzentraten. Kleine Spurengehalte können oft nur in schwer filtrierbarer Form ausgefällt werden. Man setzt deshalb vorher eine größere Menge eines ebenfalls fällbaren Fremdelementes als „Spurenfänger“ zu, die man nach der Filtration wieder verflüchtigen kann.

Die Beschränkung auf das Arbeiten in flüssigen und gasförmigen Phasen läßt folgende Trennmöglichkeiten zu:

Verflüchtigung der Spuren

Verflüchtigung der Hauptbestandteile

Extraktion der Spuren

Extraktion der Hauptbestandteile.

Darüber hinaus verdient die Abtrennung durch

Fällung der Spuren

Chromatographie und

Ionenaustausch

Beachtung. Die Papierchromatographie ist insbesondere zur Trennung und Identifizierung der im Spurenkonzentrat enthaltenen Stoffe geeignet, weniger als Methode zur Anreicherung.

## 2. Reaktionen und Reagentien

Die Anwendung der genannten Trennverfahren ist keineswegs auf die Spurenanalyse beschränkt. Indessen sind Reaktionen gefunden worden, welche diese Verfahren mit einem hohen und z. T. weitgehend spezifischen Trenneffekt arbeiten lassen, so daß sie für die Spurenanreicherung besonders geeignet erscheinen. Neben den überaus zahlreichen Fällungsreaktionen mit organischen Komplexbildnern sind hier vor allem die Maskierungsreaktionen zu nennen, die außerordentlich wertvolle Hilfsmittel zur Steigerung der Spezifität von Trennvorgängen sind. Die Trenn- und Maskierungsverfahren sind durch die Chemie der Komplexverbindungen in mehrfacher Hinsicht entscheidend beeinflußt worden<sup>17-19)</sup>. Unter den rein anorganischen Komplexen kommt vor allem den Acido-Komplexen von Halogenwasserstoffsäuren und Metallhalogeniden und -pseudothalogeniden Bedeutung zu, deren Extrahierbarkeit vor allem von Werner Fischer und seinen Schülern untersucht worden ist. Viele von diesen Verbindungen können mit Äthern, Ketonen oder höheren Alkoholen aus zumeist stark sauren, wäßrigen Lösungen extrahiert werden. Das „Ausäthern“ von Eisen(III)-chlorid ist eins der ältesten Extraktionsverfahren in der anorganischen Analyse. Ob die Metallhalogenide als solche oder als Anlagerungsverbindungen mit Lösungsmittelmolekülen oder schließlich als komplexe Anionen unter Bildung von Oxoniumsalzen extrahiert werden, muß im Einzelfall das Experiment entscheiden. Alle diese Reaktionen, ob sie nun mit Fluoriden oder Cyaniden zur Maskierung, oder mit Chloriden, Bromiden oder Thiocyanaten zur Abtrennung von Ionen führen, sind

<sup>16)</sup> G. Gorbach u. F. A. Pohl, Mikrochemie 36/37, 486 [1951].

<sup>17)</sup> Fr. Hein: Chemische Koordinationslehre, Hirzel, Leipzig 1950.

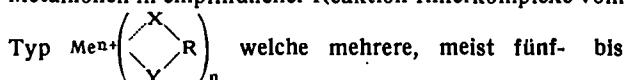
<sup>18)</sup> A. E. Martell u. M. Calvin: Chemistry of the metal chelate compounds, Prentice Hall Inc., New York 1953.

<sup>19)</sup> C. Mahr, diese Ztschr. 62, 251 [1950].

ausgesprochene Gruppenreaktionen und hinsichtlich ihrer Selektivität nur wenig zu beeinflussen, ebenso wie die Maskierung von Ionen durch Überführung in Ammin-, Tartrat- oder Citrat-Komplexe. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei manchen Heteropolysäuren, z. B. der Molybdato-phosphorsäure und -arsensäure, die von der Molybdato-kieselsäure und voneinander durch Extraktion getrennt werden können<sup>20)</sup>.

Demgegenüber sind einzelne Verfahren, die auf der Abtrennung nichtkomplexer Moleküle beruhen, außerordentlich spezifisch. Hier sind die althergebrachte Verflüchtigung von Silicium und Bor als  $\text{SiF}_4$  und  $\text{BF}_3$  und die von Werner Fischer und Mitarbeitern kürzlich erarbeitete Abtrennung von Germanium und Arsen<sup>21)</sup> durch Extraktion ihrer Chloride mit Tetrachlorkohlenstoff zu nennen.

Wesentlich breitere Anwendung finden die organischen Reagentien. Die Mehrzahl von ihnen bildet mit Metallionen in empfindlicher Reaktion Innerkomplexe vom



sechsgliedrige ebene Koordinationsringe enthalten. Die Reagentien sind schwache Säuren, sie enthalten in ihren komplexaktiven Gruppen x und y vorwiegend Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel als Haftatome, die in etlichen Fällen (1,3-Diketone, Salicylaldehyd, o-Oxyketone) über Wasserstoff-Brücken miteinander verbunden sind. Unter diesen Komplexbildnern fand man einige, für bestimmte Ionen weitgehend spezifische Konfigurationen, z. B. die  $\text{Ni}^{2+}$ -spezifische  $\alpha$ -Dioxim-Gruppe<sup>17)</sup>, die  $\text{Cu}^{2+}$ -spezifischen Acyloinoxime<sup>17)</sup> und das in seiner Chinonoxim-Form mit Kobalt spezifisch reagierende  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol<sup>17)</sup>, dessen Chelat das Metall in der dreiwertigen Form enthält. Löslichkeit, Stabilität und Farbe dieser Innerkomplexe hängen indessen bei gleichbleibendem Zentralatom nicht ausschließlich von der Art und Anordnung der Haftatome bzw. der komplexaktiven Gruppen ab. Der Einfluß der äußeren, an der Komplexbildung nicht unmittelbar beteiligten Molekelsphäre äußert sich schon in den Eigenschaften der Reagentien. So ist das Ni-spezifische Cyclohexandiondioxim im Gegensatz zum Diacetyl-dioxim leicht in Wasser löslich, während die zugehörigen Ni-Komplexe ihrem Verhalten nach kaum voneinander zu unterscheiden sind. Ähnlich starke Veränderungen können die Metallkomplexe erfahren. Ihr Solvatationsverhalten ist wohl im wesentlichen durch den peripheren Aufbau der Komplexmoleküle bestimmt<sup>19)</sup>. Gerade dieser Punkt verdient das besondere Interesse des Analytikers. Durch Einführung geeigneter Substituenten oder Solvatationszentren in das Molekelgerüst des Reagens ist zumindest prinzipiell die Möglichkeit gegeben, aus einer spezifischen Fällungs- bzw. Extraktionsreaktion eine ebenso spezifische Maskierungsreaktion zu machen, ohne die Stabilität des Komplexes wesentlich zu ändern. Darüber hinaus kann die Komplexbildung mit einigen Ionen wegen gegenseitiger sterischer Behinderung der Liganden überhaupt unterbunden werden, so daß wiederum die Selektivität der Reaktion zunimmt<sup>22)</sup>. Für beide Fälle lassen sich Beispiele finden, so etwa unter den Komplexen des 8-Oxychinolins<sup>23, 24)</sup> und des 1,10-Phenanthrolins und ihrer Derivate<sup>25-29)</sup>.

<sup>20)</sup> Coe Wadelin u. M. G. Mellon, Analytic. Chem. 25, 1668 [1953].  
<sup>21)</sup> W. Fischer u. Mitarb., diese Ztschr. 66, 165 [1954].

<sup>22)</sup> H. Irving, E. J. Butler u. M. F. Ring, J. Chem. Soc. [London] 1949, 1489.

<sup>23)</sup> R. Berg, Z. anorg. allg. Chem. 204, 208 [1932].

<sup>24)</sup> R. Berg u. H. Küstenmacher, ebenda 204, 215 [1932].

<sup>25)</sup> G. F. Smith u. Brand, Analytic. Chem. 21, 1313 [1949].

<sup>26)</sup> G. F. Smith u. McCurdy, Analytic. Chem. 24, 371 [1952].

<sup>27)</sup> McCurdy u. Diehl, Analyst 77, 418 [1952].

<sup>28)</sup> McCurdy u. Smith, ebenda 77, 846 [1952].

<sup>29)</sup> G. F. Smith u. H. Wilkins, Analytic. Chem. 25, 510 [1953].

## Die Trennverfahren

### 1. Allgemeines

Wegen der Unspezifität der meisten Trennreaktionen ist man gezwungen, zur möglichst vollkommenen Anreicherung mehrere Trennverfahren miteinander zu kombinieren<sup>30)</sup>, vor allem dann, wenn eine große Anzahl von Elementen gleichzeitig erfaßt werden soll, z. B. bei der spektrochemischen Spurenanalyse von Erzen und Ackerböden. Meist arbeitet man mit flüssigen Phasen, und man muß deshalb beachten, daß das Volumenverhältnis der bei den Trennungen anfallenden Lösungen eine wichtige, wenn auch nicht entscheidende Rolle spielt.

Wir greifen hier noch einmal auf den Begriff der Verteilungszahl zurück (s. S. 174), die wir nun im Konzentrationsmaß definieren.

$$G_A = \left( \frac{p}{q} \right)_A = \left( \frac{c_I}{c_{II}} \right)_A \cdot \frac{V_I}{V_{II}}$$

Darin bedeuten  $V_I$  und  $V_{II}$  die Volumina zweier bei einer Trennung erhaltenen Fraktionen,  $c_I$  und  $c_{II}$  die Konzentration der Substanz A in diesen Fraktionen.

Offensichtlich wird die Anreicherung umso stärker, je kleiner das Volumen ist, in welchem die Spurenelemente gesammelt werden, verglichen mit der Fraktion, welche die Hauptbestandteile enthält. Demnach sollten solche Trennoperationen, die zwangsläufig mit ungünstigen Volumenverhältnissen arbeiten, möglichst nur am Anfang der Anreicherung benutzt werden.

### 2. Migrationsverfahren

Zu den erwähnten Verfahren gehören vor allem Ionenaustausch<sup>31, 33)</sup> und Chromatographie<sup>34)</sup>, die hier nicht im einzelnen besprochen werden sollen. Beide lassen bei bestimmten Substanzvorgaben nur geringfügige Änderungen der bei der Stofftrennung durchgesetzten Volumina zu, leisten aber vorzügliche Dienste als Spurensammler, vor allem bei der Spurenanalyse von Wässern, Getränken usw. Samuelson und Schubert<sup>31)</sup> haben gezeigt und theoretisch begründet, daß die Trennschärfe bei der Elution durch Anwendung von Komplexbildnern erheblich gesteigert werden kann<sup>33)</sup>. Noch strengere Trennungen erzielt man mit den in neuerer Zeit synthetisierten „spezifischen“ Austauscherharzen<sup>35–37)</sup>, welche als Austauschzentren für bestimmte Ionen spezifische, komplexaktive Gruppen enthalten. Mit Hilfe von basischen Austauschern können auch Spuren von Anionen angereichert werden, während die übrigen Verfahren fast ausschließlich zur Kationenanreicherung dienen. Die anorganische Chromatographie wäßriger Lösungen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erlaubt nach dem heutigen Stande nur in wenigen Fällen befriedigende Trennungen, hingegen sind zahlreiche Beispiele für Trennungen wasserfrei gelöster Komplexe von Metallionen bekannt<sup>34, 38)</sup>.

### 3. Verteilungsverfahren<sup>39)</sup>

Die bei weitem größte Bedeutung unter den Anreicherungs-Methoden kommt dem Verteilungsverfahren zu, und zwar fast ausschließlich den einfachen Ausschüttelungsreaktionen<sup>39)</sup>, deren wirksame Anwendung große Unter-

schiede zwischen den Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Substanzen voraussetzt. Sie erfassen einen Konzentrationsbereich von vielen Zehnerpotenzen und liefern bei geringem apparativen Aufwand, Zeit- und Materialbedarf reproduzierbare Ergebnisse. Sie lassen dem Analytiker weitgehende Freiheit bei der Wahl der Volumenverhältnisse. Der wesentliche Vorteil aber besteht darin, daß man den durch Ausschütteln einer Lösung mit einem zweiten Lösungsmittel erzielten Trenneffekt auf mannigfache Weise beeinflussen kann durch die Wahl der Extraktions- und Maskierungsreagenzien, des  $p_H$ -Wertes und des Extraktionsmittels. Auch hinsichtlich der unteren Erfassungsgrenze sind die Ausschüttelungsverfahren allen anderen Trennoperationen überlegen. Bei der Ausschüttelung von in Wasser schwer löslichen Verbindungen liegt die Erfassungsgrenze meistens einige Zehnerpotenzen niedriger als die Grenzkonzentrationen der Fällung<sup>40)</sup>. In vielen Fällen können die auf diese Weise angereicherten Elemente unmittelbar im Extrakt photometrisch oder fluorimetrisch<sup>12, 40)</sup> bestimmt werden. Zur Beschreibung des Verteilungsverhaltens insbes. von Innerkomplexen sind mehrere theoretische Ansätze gemacht und experimentell geprüft worden<sup>41–44)</sup>. Die Tabelle am Schluß des Abschnittes gibt einen Überblick über die für die Spurenreicherung wichtigsten Verteilungsverfahren. Sie kann natürlich nicht annähernd vollständig sein. Man findet wertvolle Ergänzungen in den von Abrahamczik<sup>45)</sup>, H. Fischer<sup>46)</sup> und H. M. Irving<sup>47)</sup>, verfaßten Übersichten, in der Monographie von H. Hecker<sup>39)</sup> und in den Jahresberichten der „Analytical Chemistry“.

### 4. Spurenfällung

Die Fällungsreaktionen erreichen im allgemeinen nicht die Empfindlichkeit und Selektivität der Verteilungsverfahren. Sie werden vorteilhaft dann angewendet, wenn aus einer Lösung, die beispielsweise große Mengen von Alkali- oder Erdalkalizalen enthält, eine Anzahl von Schwermetallspuren gleichzeitig niedergeschlagen werden soll. Man benutzt dazu zweckmäßig ausgesprochene Gruppenfällungsmittel, von denen u. U. mehrere miteinander kombiniert werden<sup>48, 49)</sup>. Die Empfindlichkeit der Fällungen kann durch Zusatz von Spurenfängern gesteigert werden. Solche Zusätze sollten nach Möglichkeit so gewählt werden, daß sie entweder aus dem Niederschlag leicht entfernt werden oder bei der nachfolgenden Bestimmung, z. B. bei der spektrochemischen Analyse, als Leitelement dienen können.

### 5. Sonstige Verfahren

Neben den in den vorangehenden Abschnitten behandelten Trennoperationen sind noch andere Anreicherungsverfahren bekannt, die aber zumeist nur beschränkt anwendbar sind. Dazu gehören vor allem die Destillations- und Sublimationsverfahren, z. B. zur Abscheidung von Bor als Methylester, von Selen und Arsen als Bromide. Sehr wichtig ist auch in der Spurenanalyse die Verflüchtigung von Silicium als  $\text{SiF}_4$ . Neben diesen Methoden ist die vor allem

<sup>30)</sup> F. A. Pohl, Z. analyt. Chem. 141, 81 [1954].

<sup>31)</sup> O. Samuelson: Ion exchangers in analytical chemistry, Wiley, New York 1953.

<sup>32)</sup> L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 66, 586 [1954].

<sup>33)</sup> E. R. Tompkins u. S. W. Mayer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2859 [1947].

<sup>34)</sup> L. Zechmeister: Progress in chromatography 1938–1947, Chapman & Hall Ltd., London 1951.

<sup>35)</sup> R. Griesbach, diese Ztschr. 66, 17 [1954].

<sup>36)</sup> H. Specker, M. Kuchtnar u. H. Hartkamp, Z. analyt. Chem. 141, 33 [1954].

<sup>37)</sup> H. Specker, Arch. Eisenhüttenwesen 25, 417 [1954].

<sup>38)</sup> O. Erdmetsd., Chem. Zbl. 1944, II, 780.

<sup>39)</sup> E. Hecker: Verteilungsverfahren im Laboratorium, Verlag Chemie, Weinheim 1955.

<sup>40)</sup> H. Specker u. H. Hartkamp, Z. analyt. Chem., im Druck.

<sup>41)</sup> J. M. Kolthoff u. E. B. Sandell, J. Amer. chem. Soc. 63, 1906 [1941].

<sup>42)</sup> M. Calvin u. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 67, 2003 [1945]; M. Calvin u. Bailes, ebenda 68, 949 [1946]; M. Calvin u. Duffield, ebenda 68, 557 [1946]; M. Calvin u. Melchior, ebenda 70, 3270, 3273 [1948].

<sup>43)</sup> N. H. Furman, Mason u. Pekola, Analytic. Chem. 21, 1325 [1949].

<sup>44)</sup> H. Irving u. R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1949, 1841.

<sup>45)</sup> E. Abrahamczik, Mikrochemie 36/37, 104 [1951].

<sup>46)</sup> H. Fischer, H. Passer u. G. Leopoldi, ebenda 30, 307 [1942].

<sup>47)</sup> H. Irving, Andrew u. Risdon, Nature [London] 161, 805 [1947]; H. Irving u. Williams, ebenda 162, 746 [1948].

<sup>48)</sup> G. E. Heggan u. L. W. Strock, Analytic. Chem. 25, 859 [1953].

<sup>49)</sup> F. A. Pohl, diese Ztschr. 66, 603 [1954].

in der Stahlanalyse häufig benutzte elektrolytische Abscheidung von Metallen (Fe) an einer Quecksilberkathode zu nennen, ferner die Ausfällung unter Mischkristallbildung.

Reagens bzw. extrahierte Verb.	Literaturstelle, u. Elemente
Dithizon .....	12*, 46*, 47*, 51*, 52(Bi), 53(Cu), 54(Cu, Pb, Zn), 55(Co, Cu, Zn)
Di-β-naphthylthiocarbonat .....	56, 57(Zn)
Dithiocarbamate .....	58*, 59*, 60(Cu), 61, 62*, 63(Cu), 64(Cu), 65(Cu), 66(Cu), 67(Mn), 68(Cu, Mn, Fe), 69(As, Cu), 70(Cu), 71(Cu), 72*, 73(Pb, Bi, Ti), 74(Pb), 75(Co, Cu, Ni), 4*, 76*, 77*
Kupferron .....	78(Ga), 79(Ga), 80(V), 81*, 82(AI), 68(Fe)
8-Oxychinolin u. Derivate .....	23*, 24(Cu, Fe, Ti), 36(AI), 12*, 83(V), 84 (seltere Erden), 85(U), 86(U), 87*, 88(AI), 89(AI), 90(Mg), 91*, 92(Ind), 93(AI), 94*, 128*
β-Diketone .....	95(Fe, Al, Mn, Ti, Cu, V), 96*(Be, Cu, Zn), 97(Zr, Hf), 98(Be), 99*(Al, Ga, In), 100(Zr, Hf), 101(Be), 102(Zr), 103(U)
Neo-Cuproin (2,9-Dimethyl-phenanthrolin-1,10) u. Derivate .....	104(Cu), 105(Cu), 127(Fe, Cu), 25* - 29*
Rhodanide .....	106*(Fe), 36(Fe), 107(Fe, Ce), 108(Nb), 109(Co), 110*, 111(U), 112(Nb)
Chloride .....	113*, 114(W, Nb, Ta), 115(Fe), 116(Ga), 117(Mo), 118(Fe), 119(Ge), 21*(Ge, As), 129(Fe)
Fluoride, Bromide, Nitrate .....	120*, 121*, 122(Ta, Nb)
Quart. Phosphonium-, Stibonium- u. Arsoniumsalze .....	123(Fe), 124*, 125(Re), 126(Re)

Tabelle 1

Verteilungsreaktionen der Spurenreicherung  
(Zusammenfassende und systematische Arbeiten sind mit \* gekennzeichnet)

- <sup>50</sup>) H. Hartkamp u. H. Specker, unveröffentl.
- <sup>51</sup>) H. Fischer, diese Ztschr. 46, 442 [1933]; 47, 685 [1934]; 50, 913 [1937].
- <sup>52</sup>) E. P. Laug, Analytic. Chem. 21, 188 [1949].
- <sup>53</sup>) C. P. van Dijk, Pharmac. Weekbl. 77, 842 [1940].
- <sup>54</sup>) J. Schwabold, Forschungsdienst-Sonderheft 16, 745 [1942].
- <sup>55</sup>) W. J. Wark, Analytic. Chem. 26, 203 [1954].
- <sup>56</sup>) J. Cholak, M. Hubbard u. R. E. Burke, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 1943, 754.
- <sup>57</sup>) A. E. Martin, Analytic. Chem. 25, 1853 [1953].
- <sup>58</sup>) F. Grendel, Pharmac. Weekbl. 67, 910 [1930].
- <sup>59</sup>) K. Gleu u. R. Schwab, diese Ztschr. 62, 320 [1950].
- <sup>60</sup>) T. C. J. Ovenston u. C. A. Parker, Analyt. Chim. Acta 4, 135 [1950].
- <sup>61</sup>) G. Sag, Bull. soc. chim. France, Méém. (5) 16, 30 [1949].
- <sup>62</sup>) E. Bode, Z. analyt. Chem. 142, 414 [1954]; 143, 182 [1954].
- <sup>63</sup>) C. A. Noll u. L. D. Betz, Analytic. Chem. 24, 1894 [1952].
- <sup>64</sup>) K. L. Cheng u. R. H. Bray, ebenda 25, 655 [1953].
- <sup>65</sup>) T. G. Chow u. T. G. Thompson, J. Marine Res. 11, 124 [1952].
- <sup>66</sup>) H. J. Cluley, Analyst [London] 79, 561 [1954].
- <sup>67</sup>) H. Specker, H. Hartkamp u. M. Kuchtnar, Z. analyt. Chem. 143, 425 [1954].
- <sup>68</sup>) P. F. Wyatt, Analyst [London] 78, 656 [1953].
- <sup>69</sup>) N. Strafford, P. F. Wyatt u. F. G. Kershaw, ebenda 78, 624 [1953].
- <sup>70</sup>) E. N. Jenkins, ebenda 79, 209 [1954].
- <sup>71</sup>) W. A. Forster, ebenda 78, 614 [1953].
- <sup>72</sup>) A. E. Martin, Analytic. Chem. 25, 1260 [1953].
- <sup>73</sup>) V. Sedive u. V. Vasak, Chem. Listy 46, 607 [1952].
- <sup>74</sup>) H. C. Lockwood, Analyt. Chim. Acta 10, 97 [1954].
- <sup>75</sup>) J. M. Chilton, Analytic. Chem. 25, 1274 [1953]; 26, 940 [1954].
- <sup>76</sup>) F. F. Miller, K. Gedda u. H. Malissa, Mikrochemie 40, 373 [1953].
- <sup>77</sup>) H. Malissa u. F. F. Miller, Mikrochemie 40, 63 [1953].
- <sup>78</sup>) L. K. Bradas, F. Feigl u. P. Hecht, ebenda 1954, 269.
- <sup>79</sup>) E. Gastinger, Z. analyt. Chem. 139, 1 [1953].
- <sup>80</sup>) G. De Angelis u. V. Carunchio, Ann. chim. 43, 730 [1953].
- <sup>81</sup>) G. H. Morrison, Analytic. Chem. 22, 1388 [1950].
- <sup>82</sup>) N. Strafford u. P. F. Wyatt, Analyst 72, 45 [1947].
- <sup>83</sup>) N. A. Talvitie, Analytic. Chem. 25, 604 [1953].
- <sup>84</sup>) Moeller u. Jackson, Analytic. Chem. 22, 1393 [1950].
- <sup>85</sup>) L. Silverman, L. Moudy u. D. W. Hawley, ebenda 23, 1369 [1953].
- <sup>86</sup>) Brita Hök, Svensk Kem. Tidskr. 65, 106 [1953].
- <sup>87</sup>) M. Borrel u. R. A. Paris, Analyt. Chim. Acta 6, 389 [1952].
- <sup>88</sup>) F. S. Grimaldi u. H. Levine, U. S. Geol. Survey Bull. 992, 39 [1953].
- <sup>89</sup>) E. Goon, J. E. Petley, W. H. McMullen u. St. E. Wiberley, Analytic. Chem. 25, 608 [1953].

## Arbeitstechnik

Die Zuverlässigkeit einer Spurenanalyse hängt nicht zuletzt von den Hilfsmitteln ab, mit welchen man die Anreicherung durchführt. Zwei Punkte verdienen besondere Aufmerksamkeit:

- 1.) Reinigung und Reinhaltung der Reagentien
- 2.) Verarbeitung der Spurenkonzentrate.

Grundsätzlich soll man alle Reagentien reinigen, nach Möglichkeit mit den gleichen Mitteln, die man nachher zur Spurentrennung benutzt. Ausnahmen von dieser Reinigungsvorschrift sind nur bei etlichen organischen Lösungsmitteln und organischen Reagentien unbedenklich. Säuren werden aus Quarzgefäßen destilliert. Ammoniak treibt man aus wässriger Lösung mit Lauge ab und fängt es in einer mit bidestilliertem Wasser beschickten, gekühlten Vorlage aus Polyäthylen auf. Salz- und Pufferlösungen reinigt man durch Ausschütteln oder mit Hilfe von Austauschern. Die gereinigten Reagentien werden am besten in Polyäthylen-Flaschen aufbewahrt<sup>30</sup>). Bei der Anreicherung kann man Geräte aus gewöhnlichem Laboratoriumsglas verwenden, sofern sie nur kurze Zeit und bei Zimmertemperatur mit den Lösungen usw. in Berührung kommen. In allen anderen Fällen werden Geräte aus Quarz oder Platin verwendet. Ebensolche Geräte benutzt man bei der Verarbeitung der Spurenkonzentrate. Die Arbeiten von G. Gorbach, F. A. Pohl<sup>4, 18, 30, 49</sup>) u. a. lassen deutlich werden, wieviel Zeit und Material man spart, wenn man dabei mikrochemische Arbeitsmethoden anwendet.

Wie alle analytischen Verfahren sind auch die Anreicherungsmethoden mit einem gewissen systematischen Fehler behaftet. Werner Fischer hat kürzlich auf die Fehlerquellen beim Ausschütteln von Lösungen hingewiesen<sup>21</sup>), hat aber betont, daß kleine Verluste in der Spuren-

- <sup>50</sup>) C. L. Luke u. E. M. Campbell, Analytic. Chem. 26, 424 [1954].
- <sup>51</sup>) R. G. W. Hollingshead, Chem. and Ind. 1954, 344.
- <sup>52</sup>) R. Bock u. K. G. Hackstein, Z. analyt. Chem. 138, 337 [1953].
- <sup>53</sup>) A. Claassen, L. Bastings u. J. Visser, Analyt. Chim. Acta 10, 373 [1954].
- <sup>54</sup>) L. Berges, Anales Real soc. espan. fis. y. quim. (Madrid) 49 B, 417 [1953].
- <sup>55</sup>) E. Abrahamczik, diese Ztschr. 61, 96 [1949].
- <sup>56</sup>) J. F. Steinbach u. H. Freiser, Analytic. Chem. 25, 881 [1953].
- <sup>57</sup>) B. G. Schultz u. E. M. Larsen, J. Amer. chem. Soc. 72, 3610 [1950].
- <sup>58</sup>) J. A. Adam, E. Booth u. J. D. H. Strickland, Chem. Abstr. 46, [1952].
- <sup>59</sup>) J. F. Steinbach u. H. Freiser, Analytic. Chem. 26, 375 [1954].
- <sup>60</sup>) Hoffmann u. Beaufait, J. Amer. chem. Soc. 71, 3179 [1949].
- <sup>61</sup>) Bolomey u. Wish, J. Amer. chem. Soc. 72, 4483 [1950].
- <sup>62</sup>) Connick u. McVay, J. Amer. chem. Soc. 71, 3182 [1949].
- <sup>63</sup>) J. H. Yoe, Fr. Will u. R. A. Black, Analytic. Chem. 25, 1200 [1953].
- <sup>64</sup>) A. R. Gehler, Analytic. Chem. 26, 577 [1954].
- <sup>65</sup>) E. Peyron, Chim. analytique 36, 187 [1954].
- <sup>66</sup>) L. Melnick u. H. Freiser, Analytic. Chem. 25, 856 [1953].
- <sup>67</sup>) H. Specker u. M. Kuchtnar, Z. analyt. Chem. 144, 25 [1955].
- <sup>68</sup>) A. E. O. Marzys, Analyst 79, 327 [1954].
- <sup>69</sup>) N. S. Bayliss u. R. W. Pickering, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 18, 446 [1946].
- <sup>70</sup>) R. Bock, Z. analyt. Chem. 138, 110 [1953].
- <sup>71</sup>) M. Gerhold u. F. Hecht, Mikrochemie 36/37, 1100 [1951].
- <sup>72</sup>) J. Hastings u. Th. A. McClarity, Analytic. Chem. 26, 683 [1954].
- <sup>73</sup>) H. M. Irving, Quart. Rev. [London] 5, 200 [1951].
- <sup>74</sup>) H. Schäfer, C. Pietruck u. U. Grözinger, Z. analyt. Chem. 141, 24 [1954].
- <sup>75</sup>) D. N. Grindley, E. H. W. J. Burden u. A. H. Zaki, Analyst 79, 95 [1954].
- <sup>76</sup>) G. W. C. Milner, A. J. Wood u. J. L. Woodhead, ebenda 79, 252 [1954].
- <sup>77</sup>) I. P. Alimarin u. V. N. Polianskil, Zhur. Anal. Khim. USSR 8, 266 [1953].
- <sup>78</sup>) W. Ch. Cooper u. P. J. Mattern, Analytic. Chem. 24, 572 [1952].
- <sup>79</sup>) Wm. A. Schneider u. E. B. Sandell, Mikrochemie 1954, 263.
- <sup>80</sup>) R. Bock, H. Kusche u. H. Bock, Z. analyt. Chem. 138, 167 [1953].
- <sup>81</sup>) R. Bock u. E. Bock, Z. anorg. allg. Chem. 263, 146 [1950].
- <sup>82</sup>) P. C. Stevenson u. H. G. Hicks, Analytic. Chem. 25, 1517 [1953].
- <sup>83</sup>) F. P. Dwyer u. N. A. Gibson, Nature [London] 168, 787 [1951].
- <sup>84</sup>) H. H. Willard u. L. R. Perkins, Analytic. Chem. 25, 1634 [1953].
- <sup>85</sup>) Tribalat, Pamir u. Jungfleisch, Analyt. Chim. Acta 6, 142 [1952].
- <sup>86</sup>) J. M. Beeston u. J. R. Lewis, Analytic. Chem. 25, 651 [1953].
- <sup>87</sup>) D. H. Wilkins u. G. F. Smith, Analyt. Chim. Acta 9, 538 [1953].
- <sup>88</sup>) Moeller, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 15, 270, 346 [1943].
- <sup>89</sup>) F. A. Pohl, Mikrochemie 1954, 258.

analyse tragbar sind. In beschränktem Maße können diese Fehler durch die Entwicklung geeigneter Geräte und ihre zweckmäßige Benutzung reduziert werden. Daneben verfolgt die apparative Entwicklung das Ziel, die Zahl der Arbeitsgänge und den Zeitbedarf zu vermindern. Hier darf man einige Fortschritte von der Einführung mechanischer Hilfsmittel erwarten, besonders bei der routinemäßigen Spurenanalyse. Eigene Versuche haben gezeigt<sup>50)</sup>, daß

man bei photometrischen Spurenbestimmungen nach mechanischem Ausschütteln besser reproduzierbare Ergebnisse erhält.

Es ist heute noch nicht möglich, ein Anreicherungsschema für jede beliebige Substanz anzugeben. Schon sind aber zahlreiche Wege bekannt, die zur exakten quantitativen Spurenbestimmung führen.

Eingeg. am 3. Februar 1955 [A 636]

## Zuschriften

### Mischindikator für komplexometrische Titrationen

Von stud. chem. K. GERMACH  
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Mischindikatoren bestehen aus einem Indikator und einem indifferenten Farbstoff, dessen Farbe komplementär zur Umschlagsfarbe des Indikators ist, so daß im Umschlagsgebiet der Indikatormischung eine graue Tönung entsteht. Man macht sich hier den Umstand zunutze, daß das Auge Farbabweichungen von einem neutralgrauen Farbton weit besser erkennen kann, als Abweichungen von einer Mischfarbe. (Ein Beispiel für einen Säure-Base-Mischindikator ist die Mischung Dimethylgelb-Methylenblau, welche von violett über grau nach grün umschlägt). Dieses Prinzip läßt sich auch bei der Indizierung komplexometrischer Titrationen mit Erfolg anwenden. Eine einfache Überlegung ergibt, daß man dem Indikator Eriochromschwarz, welcher bei einer Magnesium-Bestimmung mit „Versenat“ von blauviolett über violett nach rotviolett umschlägt, einen gelben Farbstoff beimischen muß. Da Versenat-Titrationen im alkalischen Gebiet ausgeführt werden müssen, eignen sich als Zusatzfarbstoffe Dimethylgelb und Methylorange. Fügt man diese Farbstoffe in einer derartigen Menge zu, daß die Probelösung eine satt grüne Farbe bekommt, so verläuft der Umschlag von grün über graubraun nach weinrot. Erfahrungen mit einer größeren Anzahl von ungeübten Versuchspersonen ergaben, daß sich die Analysenergebnisse bei einer derartigen Variierung der Indizierungsweise komplexometrischer Titrationen erheblich verbessern.

Eingeg. am 16. Februar 1955 [Z 161]

### Komplexkolorimetrie des Aluminiums

Von Dr. D. ECKARDT, Dipl.-Chem. L. HARTINGER  
und Prof. Dr. L. HOLLECK

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule in Bamberg

Im Anschluß an eine Untersuchung über die Bestimmung geringer Mengen Seltener Erden (SE)<sup>1, 2)</sup> wird gezeigt, daß sich auch bei Aluminium in Gegenwart von Sulfosalicylsäure die Ausfällung der Farblacken mit Aurintricarbonsäure verhindern läßt, man also die rote Lösung direkt kolorimetrieren kann. Die Extinktion der Lösung ist stark  $p_H$ -abhängig. Durch Verwendung einer Pufferlösung läßt sich jedoch die H-Ionenkonzentration bei einem geeigneten Wert konstant halten. Die Abhängigkeit von der Sulfosalicylsäure-Konzentration ist überdies etwas größer als bei den Seltenen Erden. Bemerkenswert ist ferner, daß die Gesamtextinktion der Farblösung ( $\text{Al} + \text{Sulfosalicylsäure} + \text{Aurintricarbonsäure}$ ) um ca. 20 % kleiner ist, als die des Farblackes ( $\text{Al} + \text{Aurintricarbonsäure}$ ) bei gleicher Al-Konzentration. Bei

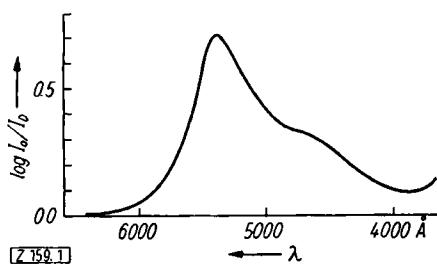


Bild 1

Extinktionskurve der Al-Farblösung ( $\text{Al} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ; Aurintricarbonsäure =  $2,5 \cdot 10^{-3}$ , Sulfosalicylsäure =  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $p_H = 8$ )

<sup>1)</sup> L. Holleck, L. Hartinger u. D. Eckardt, diese Ztschr. 65, 347 [1953].  
<sup>2)</sup> L. Holleck, D. Eckardt u. L. Hartinger, Z. anorg. Chem., im Druck.

der SE-Komplexkolorimetrie wurde der umgekehrte Effekt festgestellt und als Ursache ein zusätzlicher Komplex, der gleichzeitig Seltene Erden, Sulfosalicylsäure und Aurintricarbonsäure enthält, angegeben. Im Falle des Al handelt es sich offenbar um eine reine Überlagerung des Al-Farblack- und des Al-Sulfosalicylsäure-Komplexgleichgewichtes, wofür neben der geringeren Gesamt-extinktion der Farblösung auch deren Kurvenverlauf (Bild 1) und die starke  $p_H$ -Abhängigkeit (Bild 2) sprechen. Die Extinktionskurven sind mit einem Unicam-Spektralphotometers aufgenommen worden. Die Extinktionswerte stellen – in unbezeichneten Größen – die ausgemessenen Flächen dar. Der  $p_H$ -Wert wird

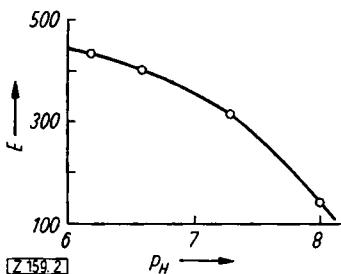


Bild 2  
 $p_H$ -Abhängigkeit der Al-Farblösung

möglichst klein zu wählen sein, man kann jedoch mit guter Empfindlichkeit auch bei  $p_H 8$  arbeiten, um einen auf das Komplexgleichgewicht wenig einwirkenden Borat-Puffer verwenden zu können.

Da es sich beim Al um eine Überlagerung zweier Komplexgleichgewichte handelt, ist es zur Erzielung linearer Abhängigkeit zwischen Al-Konzentration und Gesamtextinktion notwendig, den Einfluß anderer Faktoren möglichst auszuschalten. Der  $p_H$ -Einfluß ist durch die Pufferlösung unwirksam gemacht und Konzentrationseinflüsse der Zusatzstoffe können dadurch verringert werden, daß deren Konzentration groß gegen die Al-Konzentration gehalten wird. Bei der Aurintricarbonsäure ist ein Überschuß

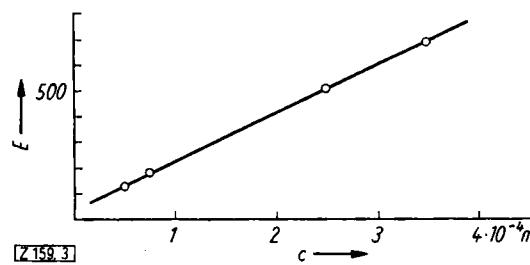


Bild 3  
Abhängigkeit der Gesamtextinktion von der Al-Konzentration

nicht störend, da sie im Alkalischen nicht im Gebiet der Al-Farblösung absorbiert. Ein großer Sulfosalicylsäure-Überschuß beeinflußt jedoch das Gleichgewicht durch Bildung von Al-Sulfosalicylsäure-Komplexen, die das Al dem Nachweis entziehen. Es läßt sich aber eine Konzentration wählen, bei der das Beersche Gesetz noch hinreichend genau erfüllt ist. Zwischen  $10^{-3}$  und  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  bestand lineare Abhängigkeit der Gesamtextinktion von Sulfosalicylsäure-Konzentration. Die Versuchslösungen müssen, wie bei der SE-Komplexkolorimetrie, durch kurzes Erhitzen „gealtert“ werden. Von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  Al sichert eine Sulfosalicylsäure-Konzentration von  $10^{-3} \text{ m}$  eine hinreichend genaue Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Der Fehler der Bestimmungen läßt sich unter 10 % halten. Eingeg. am 4. Februar 1955 [Z 159]