

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 gezeigt⁵⁰⁾, 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. GERLACH

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 grau-braun nach weinrot. Erfahrungen mit einer größeren Anzahl von ungeübten Versuchspersonen ergaben, daß sich die Analyseergebnisse 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)^{1,2)} wird gezeigt, daß sich auch bei Aluminium in Gegenwart von Sulfosalicylsäure die Ausfällung des Farblackes mit Aurintricarbonsäure verhindern läßt, man also die rote Lösung direkt kolorimetrieren kann. Die Extinktion der Lösung ist stark pH-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 Seltenern Erden. Bemerkenswert ist ferner, daß die Gesamttextinktion der Farblösung (Al + Sulfosalicylsäure + Aurintricarbonsäure) um ca. 20% kleiner ist, als die des Farblackes (Al + Aurintricarbonsäure) bei gleicher Al-Konzentration. Bei

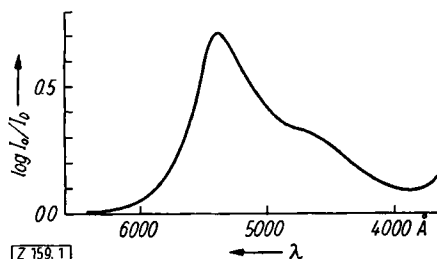


Bild 1

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

¹⁾ L. Holleck, L. Hartinger u. D. Eckardt, diese Ztschr. 65, 347 [1953].
²⁾ 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 Gesamttextinktion der Farblösung auch deren Kurvenverlauf (Bild 1) und die starke pH-Abhängigkeit (Bild 2) sprechen. Die Extinktionskurven sind mit einem Unicam-Spektralphotometers aufgenommen worden. Die Extinktionswerte stellen — in unbezeichneten Größen — die ausgemessenen Flächen dar. Der pH-Wert wird

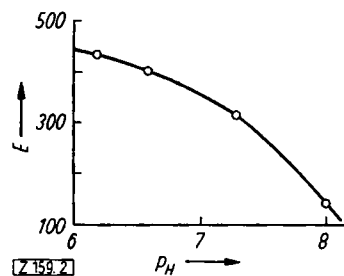


Bild 2

pH-Abhängigkeit der Al-Farblösung

möglichst klein zu wählen sein, man kann jedoch mit guter Empfindlichkeit auch bei pH 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 Gesamttextinktion notwendig, den Einfluß anderer Faktoren möglichst auszuschalten. Der pH-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

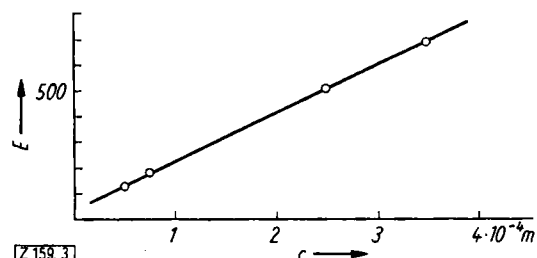


Bild 3

Abhängigkeit der Gesamttextinktion 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 $2,5 \cdot 10^{-2}$ m bestand lineare Abhängigkeit der Gesamttextinktion von Sulfosalicylsäure-Konzentration. Die Versuchslösungen müssen, wie bei der SE-Komplexkolorimetrie, durch kurzes Erhitzen „gealtert“ werden. Von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $3,5 \cdot 10^{-4}$ m Al sichert eine Sulfosalicylsäure-Konzentration von 10^{-3} m eine hinreichend genaue Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Der Fehler der Bestimmungen läßt sich unter 10% halten. Eingeg. am 4. Februar 1955 [Z 159]