

Autoklaven auf etwa 60 atü angestiegen ist, öffnet man ein am oberen Ende des Kühlers befindliches Ablaßventil so weit, daß der Druck möglichst konstant bleibt. SiF_4 entweicht jetzt im Tempo seiner Entstehung und wird unter reichlicher Abscheidung von SiO_2 und Bildung von Fluokieselsäure im Wasser der Absorptionseinrichtung festgehalten. Man prüft von Zeit zu Zeit, ob bei geschlossenem Ventil noch ein merklicher Druckanstieg festzustellen ist. Wenn nach 2 bis 3 h keine Drucksteigerung mehr eintritt, wird die Autoklavenheizung abgestellt und gleich anschließend durch Öffnung des Ventils der Autoklav im Laufe von 1,5 h entspannt. Gegen Ende der Entspannung beginnt in den Kühlfallen eine reichliche Kondensation der fluor-haltigen Reaktionsprodukte. Nach völliger Entspannung spült man etwa $\frac{1}{2}$ h mit Luft, die durch ein zweites am Autoklaven befindliches Ventil zugeleitet wird. Um die im noch warmen Autoklaven verbliebenen Reste von flüchtigen Reaktionsprodukten und unverändertem CCl_4 zu sammeln, verbindet man den Autoklaven unter Zwischenschaltung von Kühlfallen mit einer Saugpumpe. Die Gesamtmenge der in den Kühlfallen befindlichen Kondensate beträgt rund 530 g.

Durch Wägung oder maßanalytische Bestimmung findet man, daß im Absorptionswasser rund 200 g SiF_4 (96 %) aufgenommen wurden. Aus der nach Abtrennung der ausgeschiedenen Kieselsäure erhaltenen Fluokieselsäure gewinnt man durch Fällung mit Kochsalz-Lösung, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen etwa 220 g Natriumfluosilicat zurück. Der Autoklavenrückstand ist größtenteils in Wasser löslich, die Lösung enthält etwa 225 g NaCl, was einer ausgetauschten Fluor-Menge von 73,1 g (96 %) entspricht.

Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung geringer Mengen an gelöstem SiF_4 mit 10proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Die fraktionierte Destillation des gewaschenen und getrockneten Produktes liefert etwa 250 g CCl_4 , 80 g CFCl_3 , 187 g CF_2Cl_2 , 5 g CF_3Cl .

Von den eingesetzten 616 g Tetrachlorkohlenstoff sind also 366 g in Chlorfluor-Derivate des Methans mit einem Fluor-Gesamtgehalt von 71,5 g (94,1 %) verwandelt worden.

Unter gleichen Versuchsbedingungen erzielt man mit Bariumfluosilicat ebenfalls Umsätze von 90–100 %, mit Kaliumfluosilicat erreicht dagegen der Umsatz nur etwa 60 %.

Ähnlich kann man in einem 2-l-Stahlautoklaven 2 Mol (376 g) Natriumfluosilicat mit 3 Mol (711 g) Hexachloräthan umsetzen. Die Reaktion setzt bei etwa 250 °C ein. Man beginnt mit dem Ablassen des SiF_4 , wenn der Druck bei konstanter Temperatur von 280 °C etwa 35 atü erreicht hat. Die Reaktion ist nach etwa 2 h beendet. Nach Abstellen der Heizung entspannt man im Verlauf von etwa 1 Stunde. Gegen Ende der Entspannung sammelt sich die Hauptmenge des flüssigen Reaktionsproduktes in der ersten mit Eis gekühlten Falle. Man erhält insgesamt (nach Sammlung der noch im Autoklaven verbliebenen Reste) etwa 500 g flüssiges Reaktionsprodukt mit einem Fluor-Gehalt von 11,6 %, d. h. insgesamt 58 g Fluor (Umsatz 76,4 %).

Im Absorptionswasser sind etwa 156 g SiF_4 (75 %) absorbiert worden. Die vereinigten Reaktionsprodukte von drei Ansätzen der beschriebenen Art lieferten nach Waschen mit 10proz. Kali-

lauge und Wasser, Trocknen mit Chloralcalcium bei der fraktionierten Destillation 433 g CCl_4 – CFCl_3 , 568 g CFCl_3 – CF_2Cl_2 , 46 g CFCl_3 – CF_2Cl_2 , 422 g CCl_4 – CCl_3F .

Verwendet man statt Natriumfluosilicat das entsprechende Bariumsals, so erreicht man unter gleichen Bedingungen ebenfalls Umsätze von etwa 75 %; mit Kaliumfluosilicat beträgt der Umsatz nur etwa 30 %.

2. Reaktion bei Atmosphärendruck

Ein 1-l-Dreihalskolben wird mit 1,5 Mol (282 g) trockenem, fein gepulvertem Na_2SiF_6 und 3 Mol (586 g) Benzotrichlorid beschickt und der Mischung etwa 1 g Eisenpulver zugefügt. Der Kolben ist mit einem Thermometerstutzen und einer Füllkörperkolonne (Länge 25 cm, Durchmesser 3 cm) versehen. An die Kolonne schließt sich ein absteigender Kühler, eine Vorlage sowie eine mit Wasser beschickte Absorptionseinrichtung an.

Der Kolben wird bis zum Siedepunkt des Benzotrichlorids (221 °C) aufgeheizt und die Wärmezufuhr danach so geregelt, daß am Kopf der Kolonne eine Temperatur von 130 bis 140 °C herrscht. Als bald nach Versuchsbeginn scheidet sich im Absorptionswasser Kieselsäure ab und in der Vorlage sammelt sich das flüssige Reaktionsprodukt an. Nach etwa 10-stündiger Versuchsdauer sind im Absorptionswasser 140 g SiF_4 (90 %) aufgenommen worden. In der Vorlage befinden sich 215 g flüssiges Reaktionsprodukt, während aus dem Reaktionskolben 250 g flüssige Anteile durch Destillieren im Vakuum gewonnen werden.

Die fraktionierte Destillation der Reaktionsprodukte liefert folgende Anteile 2 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, 170 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2\text{Cl}$, 80 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CFCl}_2$, 170 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$.

Die Bestandteile wurden durch ihre Siedepunkte sowie durch Fluor- und Chlor-Bestimmungen identifiziert. Aus dem Gesamtfluor-Gehalt der Produkte (49 g) ergibt sich ein Umsatz von rund 86 %.

In derselben Apparatur kann auch die Umsetzung zwischen Na_2SiF_6 und Säurechloriden durchgeführt werden. Zur Gewinnung von acyclischem Phthalylfluorid z. B. beschickt man den Reaktionskolben (ohne Kolonne) mit 1,5 Mol (282 g) Na_2SiF_6 und 2 Mol (406 g) acyclischem Phthalylchlorid. Man erhitzt den Kolben in einem Heizpilz bis zu einer Innentemperatur von 240 °C. Während des Aufheizens beginnt die Entwicklung von SiF_4 bei 150 °C zunächst schwach und wird bei 240 °C so lebhaft, daß nach 2 bis 3 h nahezu die theoretisch zu erwartende Menge im Wasser des Absorptionskolbens aufgenommen worden ist. Als bald beginnt sich in der Vorlage ein schwach gelbes Destillat zu sammeln (Kp 228 bis 235 °C), das bei Zimmertemperatur teilweise zu langen derben Kristallen erstarrt. Man erhält insgesamt etwa 260 g Destillat mit einem Fluor-Gehalt von durchschnittlich 17 %, entsprechend einer ausgetauschten Fluor-Menge von 44,2 g (77,5 %). Durch fraktionierte Destillation des Rohproduktes im Vakuum erhält man etwa 175 g reines Phthalylfluorid, das unter Atmosphärendruck bei 227 bis 228 °C siedet und nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Kp 60 bis 70 °C) bei 42 bis 43 °C schmilzt.

Eingegangen am 19. Januar 1959 [A 933]

Analytisch-technische Untersuchungen

Flammenphotometrie I

Von Dr. G. PIETZKA und Dipl.-Chem. H. CHUN

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst

Ursachen der Störungen bei quantitativen flammenphotometrischen Analysen und Möglichkeiten zu ihrer rechnerischen oder methodischen Ausschaltung werden erörtert. Zur Bestimmung stark gestörter Elemente (insbesondere der Erdalkalimetalle) wurde ein neues Verfahren, die Substitutionsmethode, entwickelt. — Ausführliche Arbeitsvorschriften für flammenphotometrische Bestimmungen sollen in einem zweiten, später erscheinenden Teil veröffentlicht werden.

I. Einleitung

Bekanntlich steht der Flammenphotometrie als quantitativem Analysenverfahren eine Anzahl von Schwierigkeiten entgegen. Es wird im folgenden gezeigt, daß beim Arbeiten mit einem registrierenden Spektralphotometer mehrere Störungen ausgeschaltet und andere stark reduziert werden können. Die dann noch verbleibenden Fehler werden mit Hilfe besonderer Auswertverfahren beseitigt.

Eine für alle Elemente gültige flammenphotometrische Bestimmungsmethode ist nicht bekannt, doch kann für jedes der in Tabelle 1 aufgeführten Elemente eine Methode angegeben werden, bei der sämtliche Störungen ausgeschaltet sind. Fe, Ni, Co, Ti, V, Al können ebenfalls flammenphotometrisch bestimmt werden, doch wird man für sie normalerweise andere, empfindlichere Verfahren anwenden.

	λ_{\max} [m μ]	Best. *)	Flammen- photometr. Grenze **)	Flammen- photometr. Methode	Günstiger Konz.- Bereich [μ g/ml]
Li	670,8	fl	0,05	Zumischmethode, selten Substitu- tionsmethode	1–10
Na	589,0; 589,5	fl	0,002	Zumischmethode	1–10
K	767,5; 769,9	fl	0,05		1–10
Rb	780,0; 794,8	fl	0,2		5–10
Cs	852,1	fl	0,5		5–10
Mg	285,2	fl, ch	2	Zumischmethode (Puffer. mit Ca, Sr oder Ba)	20–50
Ca	423,7	fl	0,05	Substitutions- methode	5–10
Sr	460,7	fl	0,05		5–10
Ba	455,4	fl, ch	2		20–50
Cu	324,8	fl, ch	1	Zumischmethode	20–40
Ag	338,9	fl, ch	0,5		20–40
Mn	403,3; 403,5	fl, ch	0,1	Zumischmethode	5–15
Cr	425,4	ch, fl	3,0	(in Ggw. v. Erd- alkalien: Puffer. mit H ₃ PO ₄)	20–40
Ga	417,2	fl	0,1		10–20
In	451,1	fl	0,1		10–20
Tl	535,0	fl, ch	0,1		10–20
Pd	363,5	ch, fl	2		50–200
Pb	368,4	ch, fl	20		100–200
B	518	ch, fl	5	Zumischmethode (in Ggw. v. Erd- alkalien: Puffer. mit H ₃ PO ₄)	100–200

Tabelle 1. Übersicht über die wichtigsten flammenphotometrisch bestimmbaren Elemente und die erreichbaren Nachweiseempfindlichkeiten

- *) fl = flammenphotometrisch.
ch = chemisch, polarographisch, spektrophotometrisch und andere Methoden.
**) Als Nachweisbarkeitsgrenze wurde die Menge angenommen, die bei Auswertung nach der Basislinienmethode mit einem Fehler von $\pm 50\%$ bestimmt werden kann.

kontinuierlich überstreicht. Ein Photomultiplikator wandelt die Strahlungsenergie in elektrische Energie um, die von einem Kompensationschreiber registriert wird.

Technische Daten

Monochromator: Quarzprisma, dessen Dispersionskurve in Abb. 2 wiedergegeben ist.

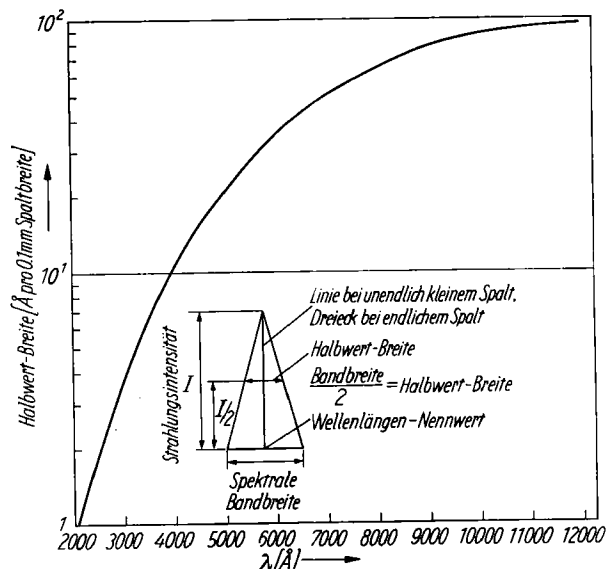


Abb. 2

Dispersionskurve des als Monochromator dienenden Quarzprismas

Drehung des Monochromators: Laufzeit zwischen 300 und 800 m μ in 5 Geschwindigkeitstufen: 100, 300, 1000, 3000, 10000 sec. Die Drehrichtung kann umgekehrt werden.

Kompensationschreiber: 50 mV entsprechen 25,2 cm Papierbreite; Laufzeit der Schreibfeder: 25,2 cm/sec; Papiervorschub: 3,4 cm/min.

Brenner: direktzerstäubend; Verbrauch: 3,2 ml wässrige Lösung/min. Strahlungsempfänger: Photomultiplikator RCA IP 28 mit 5 Empfindlichkeitsstufen; Wellenlängenbereich: 200–650 m μ ; rot empfindliche Photozelle von 650–2000 m μ .

Da praktisch alle flammenphotometrisch bestimmbaren Elemente im Bereich von 280–900 m μ emittieren (Abb. 3), ist eine qualitative Analyse in etwa 3–4 min und mit einem Lösungsverbrauch von 10–15 ml möglich.

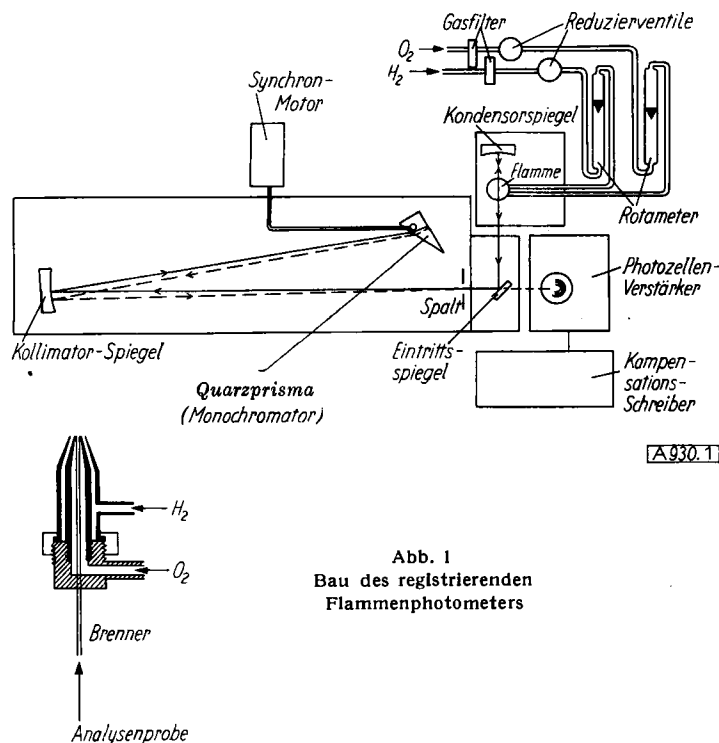


Abb. 1
Bau des registrierenden
Flammenphotometers

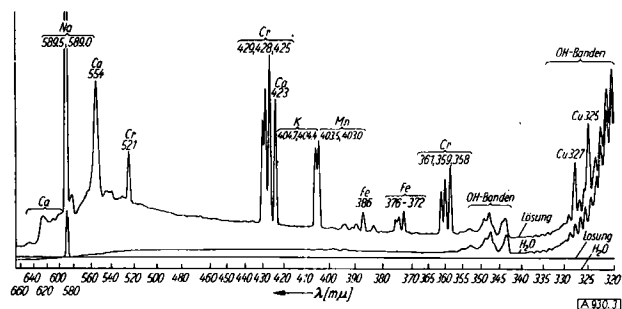


Abb. 3. Flammenspektrum einer synthetischen Lösung und Flammenuntergrund.

H₂-O₂-Brenner; Spalt 0,05 mm; volle Empfindlichkeit; blauempfindlicher Photomultiplier RCA IP 28; Dauer der Aufnahme 13 min. Konzentrationen: Fe, K, Cu je 50 γ /ml; Ca 12 γ /ml; Mn 10 γ /ml; Cr 150 γ /ml.
Spektrale Halbwertsbreiten: 325 m μ : 0,26 m μ ; 360 m μ : 0,36 m μ ; 405 m μ : 0,55 m μ ; 425 m μ : 0,64 m μ ; 520 m μ : 0,17 m μ ; 650 m μ : 1,38 m μ ; 600 m μ : 1,75 m μ ; 700 m μ : 2,50 m μ ; 800 m μ : 3,2 m μ ; 900 m μ : 13,9 m μ .

III. Störungen

Bei der Flammenphotometrie ist mit folgenden Störungen zu rechnen:

1. Flammenuntergrund.
2. Nichterfassung von λ_{\max} durch ungenaue Einstellung der Wellenlänge oder durch Verschiebung während der Messung.

3. Querempfindlichkeit (Überstrahlung durch benachbarte Linien von Begleitelementen oder durch Flammenbanden).
4. Beeinflussung der Ansauggeschwindigkeit und der Tröpfchengröße durch oberflächenaktive Stoffe.
5. Beeinflussung der Ansauggeschwindigkeit durch Veränderung der Viskosität.
6. Veränderung von Flammenform, -größe und -temperatur in Gegenwart organischer Stoffe.
7. Verschiebung des Ionisationsgleichgewichtes.
8. Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes.
9. Bildung thermisch schwer anregbarer Verbindungen.

Diese Störungen lassen sich in 3 große Gruppen zusammenfassen:

Additive Störungen (1–3),
multiplikative Störungen (4–6) und
exponentielle Störungen (7–9).

Ein Teil der unten besprochenen Auswertmethoden setzt geradlinige Eichkurven voraus, eine Voraussetzung, die oft nicht erfüllt ist.

Da sich sämtliche Kurven näherungsweise durch $I^n = k \cdot c$ darstellen lassen, kann man I^n gegen c auftragen. Wir haben deshalb für die in Tabelle 1 genannten Elemente den Exponenten n bestimmt. Es muß jedoch betont werden, daß n etwas von c abhängt. Für die angegebenen Konzentrationsbereiche kann man den empirisch bestimmten, tabellierten Mittelwert (Tabelle 2) verwenden.

Die einzelnen Brennertypen ergeben sehr unterschiedliche n -Werte, verschiedene Brenner eines Typs unterscheiden sich in ihren n -Werten nur wenig.

	λ [m μ]	\bar{n}	Konz.-Gebiet [$\mu\text{g/ml}$]
Li	671	1,04	0–5
		1,05	0–10
		1,07	0–15
Na	589	1,10	0–5
		1,20	0–10
K	767	1,05	0–5
		1,06	0–10
Rb	780	1,04	0–20
		1,07	0–50
Rb	795	1,00	0–50
Cs	852	0,93	0–50
Mg	285	2,0	15–55
		1,00	0–10
		1,02	0–20
		1,04	0–35
Ca	423	1,05	0–50
		1,00	0–10
		1,00 _s	0–100
		1,02	0–30
Sr	461	1,00	0–50
		1,00	0–100
Ba	455	1,00	0–40
Cu	325	1,00	0–40
Mn	403	1,00	0–50
Cr	425	1,00	0–50
		1,02	0–100
Pb	368	1,00	0–200
Tl	535	1,00	0–100
Ga	417, 403	1,00	0–100
In	451, 410	1,00	0–100
B	518	1,00	0–1000

Tabelle 2. Empirische Mittelwerte des Exponenten n in $I^n = k \cdot c$

IV. Eliminierung der Störungen

a) Störungen 1–3

Bei nicht registrierenden Flammenspektrometern kann man den Untergrund und teilweise die Querempfindlichkeit durch gesonderte Bestimmung der Untergrundintensität eliminieren. Man mißt die Linienintensität im Maximum und bei etwas größeren bzw. kleineren Wellenlängen, bei denen die Emission des zu analysierenden Elementes praktisch auf 0 abgesunken ist¹⁾. Dies kann sehr zeitraubend sein, denn man wird oft gezwungen sein, die Umgebung der Analysenlinie durch eine Vielzahl von Punkten zu vermessen. Ein schwieriges Problem ist ferner die genaue Einstellung von λ_{max} bei der zur optimalen Linientrennung oft notwendigen sehr geringen Spaltbreite.

Bei registrierenden Geräten, die den Untergrund und die Linienintensität im Maximum zuverlässig erfassen, lassen sich die Störungen 1–3 ohne weiteres graphisch ausschalten (vgl. Abb. 4).

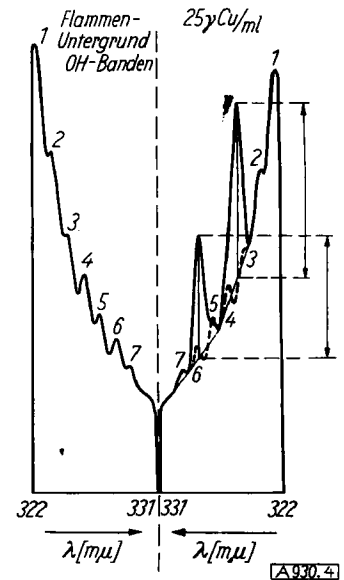


Abb. 4
Auswertung des Cu-Dubletts nach der Basis-Linien-Methode.
Konzentration: 25 γ -Cu/ml

b) Störungen 4–6

Das Ausmaß dieser Störungen läßt sich am besten am Beispiel der Intensitäts-Erhöhung durch organische Lösungsmittel zeigen. Die verminderte Oberflächenspannung der Lösung bewirkt eine vergrößerte Ansauggeschwindigkeit und eine Verkleinerung der versprühten Tröpfchen, woraus sich eine Vermehrung der strahlenden Teilchen ergibt. Außerdem erhöhen organische Stoffe die Flammentemperatur^{2, 3)}. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Brennerkonstruktion auf die Größe dieser Effekte einen wesentlichen Einfluß hat.

Diese Störungen können durch die Leitlinienmethode oder durch eine Zuzugsmethode ausgeschaltet werden, ohne daß die quantitative Zusammensetzung der Analysenprobe bekannt sein muß.

1. Leitlinienmethode⁴⁻⁶⁾

Man setzt der Analysenlösung ein in ihr nicht vorhandenes, emittierendes Element in bekannter Konzentration zu und mißt die Emission dieses Leitelementes (I_L) und die der Analysenlinie (I_A) des zu bestimmenden Elementes. Wenn die Gleichung

$$\frac{I_A}{C_A} = k \cdot \frac{I_L}{C_L} \quad (1)$$

¹⁾ M. Margoshes u. B. L. Vallee, *Analytic. Chem.* 27, 320 [1955].

²⁾ M. Itano, A. J. Boyle, G. B. Myers u. L. T. Iseri, *Amer. J. clin. Path.* 21, 75 [1951].

³⁾ E. Pigor, Dissertation, Gießen 1954.

⁴⁾ H. M. Bauserman u. R. R. Cerney, *Analytic. Chem.* 25, 1821 [1953].

⁵⁾ J. W. Berry, D. G. Chappell u. R. B. Barnes, *Ind. Engng. Chem. anal. Edit.* 18, 19 [1946].

⁶⁾ R. Herrmann u. H. Schellhorn, *Optik* 12, 189 [1955].

gültig ist (lineare Abhängigkeit der Intensitäten von den Konzentrationen), kann man bei bekanntem k die Konzentration des Analyseelementes berechnen. Es werden dadurch alle Störungen, die auf beide Elemente in gleichem Maße wirken (Störungen 4–6) ausgeschaltet.

Bei nicht-linearer Abhängigkeit zwischen Konzentration und Intensität kann die Leitlinienmethode dann angewendet werden, wenn man durch eine zusätzliche Messung die Emission des Leitelementes in einer gleich konzentrierten, jedoch von störenden Stoffen freien Lösung feststellt. Aus dem Verhältnis

$$\frac{I_L(\text{ungestört})}{I_L(\text{gestört})}$$

ergibt sich dann ein Korrekturfaktor, der auf das Analyseelement angewendet wird. Auch hierbei müssen selbstverständlich die Störungen auf Leit- und Analyseelement in gleichem Maße wirken.

2. Zumischverfahren^{7–10)}

Die Zumischverfahren (auch Additionsverfahren genannt) erfordern keine Eichkurven. Setzt man einer Analysenlösung unbekannter Konzentration x und der Emission I_x eine bekannte Menge a des zu bestimmenden Elementes zu, so kann man aus der Erhöhung der Emission von I_x auf I_{x+a} den ursprünglichen Gehalt x bestimmen. Es gilt (vgl. Abb. 5):

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= \frac{I_{x+a} - I_x}{a} = \frac{I_x}{x} \\ x &= \frac{a I_x}{I_{x+a} - I_x} \end{aligned}$$

Voraussetzung ist, daß die Eichkurve bis zum Koordinaten-Anfangspunkt linear verläuft, d. h. daß der Störfaktor von der Konzentration unabhängig ist.

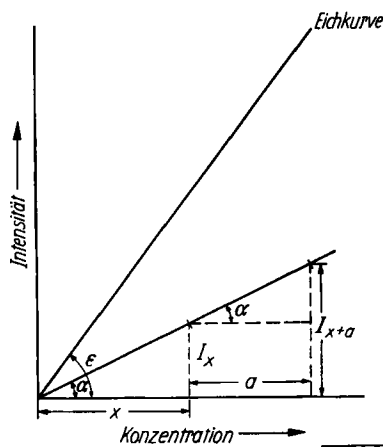


Abb. 5. Graphische Auswertung der Zumisch-Methode. „Gestörte“ Lösung und Eichkurve (ungestört).

Auf der Grundlage obiger Gleichungen gibt es mehrere modifizierte Methoden, von denen eine, die auch auf nicht-lineare Emissions-Konzentrations-Kurven näherungsweise anwendbar ist, kurz erläutert werden soll. Sie beruht darauf, daß man zu aliquoten Teilen der Analysenlösung unbekannter Konzentration x steigende Mengen des zu bestimmenden Elementes (mit 0 anfangend) gibt, alle Lösungen auf gleiches Volumen bringt, die Emissionen bestimmt und den Emissionswert der ursprünglichen, unverdünnten Lösung in die erhaltene Kurve einzeichnet. Aus der Konzentrations-Differenz Δx zwischen der ursprünglichen Lösung (x) und der ohne Element-Zusatz verdünnten Lösung

$\left(\frac{x}{v}\right)$ kann man bei bekanntem Verdünnungsfaktor v die ursprüngliche Konzentration x berechnen:

$$x - \frac{x}{v} = \Delta x \quad x = \frac{\Delta x \cdot v}{v - 1}$$

Die folgende Konzentrations-Koeffizienten-Methode¹¹⁾ gestattet ebenfalls, das Zumischverfahren auf gekrümmte Eichkurven anzuwenden. Sie beruht auf dem Gedanken, daß eine gestörte Kurve $I = f^*(x)$ durch Koordinatentransformation aus der ungestörten Kurve $I = f(x')$ hervorgeht, so daß für gleiche I -Werte die Beziehungen bestehen:

$$I_x = f^*(x) = f(x') = f(m \cdot x)$$

$$I_{x+\Delta x} = f^*(x + \Delta x) = f(x' + \Delta x') = f[m \cdot (x + \Delta x)],$$

aus denen folgt:

$$\begin{aligned} x' &= m \cdot x \\ x' + \Delta x' &= m \cdot (x + \Delta x) \\ x &= \frac{x' \cdot \Delta x}{\Delta x'} \end{aligned}$$

Man mißt demnach die Intensität $I = f^*(x)$ einer Störelemente enthaltenden Lösung unbekannter Konzentration x , sowie die einer mit Δx „aufgestockten“ und zeichnet die

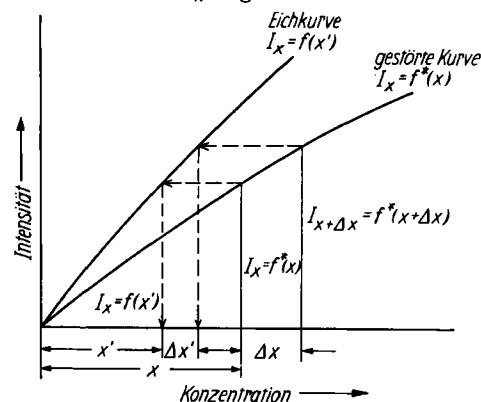
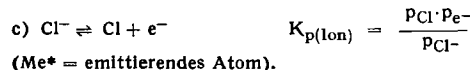


Abb. 6. Graphische Auswertung nach der Konzentrations-Koeffizienten-Methode

Werte in die Eichkurve (Intensitäts-Konzentrations-Kurve $I_x = f(x')$ einer „ungestörten“ Lösung) ein (Abb. 6). Aus den auf der Konzentrationskala abgelesenen, zugehörigen Werten x' und $\Delta x'$ sowie aus dem bekannten Δx läßt sich x errechnen. Diese Methode ist an keine spezielle Form der Funktion $I = f(c)$ gebunden, allerdings muß der Transformationsfaktor m konstant sein.

c) Störungen 7–9^{12–17)}

Die Störungen 7–9 können bei allen Elementen gleichzeitig auftreten. Welche von ihnen jeweils überwiegt, läßt sich nur abschätzen. Bei den relativ wenig gestörten Alkalimetallen herrschen wahrscheinlich die Störungen durch Beeinflussung der Ionisation und Dissoziation (Verminderung bzw. Erhöhung der Emission) vor, etwa nach folgenden Gleichungen:



(Me^* = emittierendes Atom).

¹¹⁾ S. Fukushima, K. Takahashi, S. Terasaka u. K. Otozai, Mikrochim. Acta 1957, 183.

¹²⁾ A. Doiwa, Diplomarbeit, Frankfurt/M. 1955; Dissertation, Frankfurt/M. 1956.

¹³⁾ H. Smith u. T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 211, 31, 58 [1952].

¹⁴⁾ D. L. Rothermel: Symposium on Flamephotometry, Philadelphia 1951.

¹⁵⁾ C. T. J. Alkemade u. M. E. J. Jeuken, Z. analyt. Chem. 158, 401 [1957].

¹⁶⁾ M. Margoshes u. B. L. Vallee, Analytic. Chem. 28, 180 [1956].

¹⁷⁾ W. Schühknecht u. H. Schinkel, Z. analyt. Chem. 162, 266 [1958].

⁷⁾ N. W. H. Addink, Mikrochim. Acta 1955, 703.

⁸⁾ T. J. Chow u. T. G. Thompson, Analytic. Chem. 27, 18, 910 [1955].

⁹⁾ H. J. Eichhoff u. E. Mainka, Mikrochim. Acta 1955, 298.

¹⁰⁾ R. Herrmann, Flammenphotometrie, Springer-Verlag, 1956, S. 224.

Verbindungsbildung nach der Gleichung

$$n \text{ Me}^{2+} + m (\text{PO}_4)^{3-} \rightleftharpoons \text{Me}_n(\text{PO}_4)_m \quad K_p = \frac{P_{\text{Me}_n(\text{PO}_4)_m}}{P_{\text{Me}^{2+}}^n \cdot P_{(\text{PO}_4)^{3-}}^m}$$

ist bei den sehr stark gestörten Erdalkalien als hauptsächliche Störung anzusehen. Die Verminderung der Emission kann in diesen Fällen bis zu 90% betragen (gegenüber maximal 10% bei den Alkalimetallen). Aus diesen Gleichungen geht in Übereinstimmung mit den Versuchen hervor, daß die Größe der Störungen nicht nur von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes, sondern auch von Art und Menge anderer Anionen und Kationen abhängig ist. Die Abb. 7a–7f zeigen Emissionsstörungen von Ca, Mg, Mn, Cr in Abhängigkeit von der eigenen und der Fremdionenkonzentration. In 7a bzw. 7b ergeben die Kurven 100 γ Ca + Al und 10 γ Ca + Al (bzw. 100 γ Mg + Ti und 10 γ Mg + Ti) die gleiche prozentuale Emissionserniedrigung, wenn sie im Verhältnis Ca/Al (bzw. Mg/Ti) übereinstimmen, was mit der Annahme der Bildung schwer anregbarer Verbindungen im Einklang steht. Grundsätzlich können die Leitlinienmethode und die Zumischmethoden hier nicht mehr angewandt werden, weil sie auf den Voraussetzungen beruhen, daß 1. die Störungen auf das Leitelement im selben Maße wirksam sind wie auf das zu bestimmende Element (Leitlinienmethode) und daß 2. die Störung unabhängig von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes ist (Zumischmethode), was nur bei den unter 4 bis 6 genannten Störungen der Fall ist.

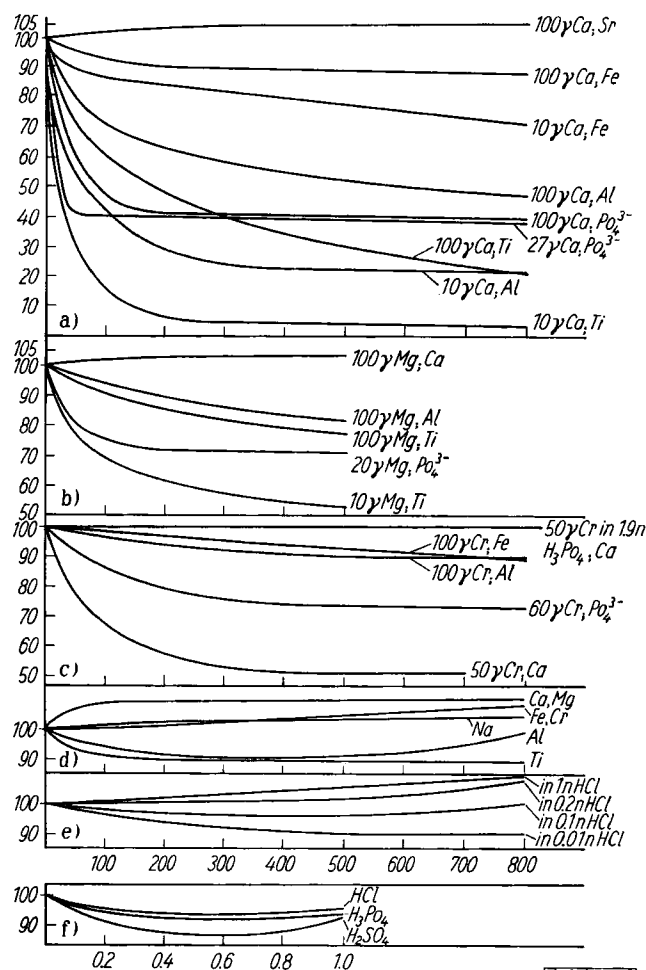


Abb. 7. Emissions-Störungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen. Abszisse: Konzentration des Störeelementes [γ/ml]; in Abb. 7f: Normalität der Säure. Ordinate: Intensität. 7a: Ca; 7b: Mg; 7c: Cr; 7d: 100 γ Mn in 1n HCl; 7e: 100 γ Mn mit Cr oder Fe als Störeelement; 7f: 20 γ Mn

Aus den Abb. 8 und 9 ist zu ersehen, wie große Fehler auftreten können, wenn man die Zumischmethode oder die Leitlinienmethode kritiklos anwendet. Die Leitlinienmethode kann wegen der qualitativ und quantitativ verschiedenen Störimpfindlichkeit von Leit- und Analyseelement

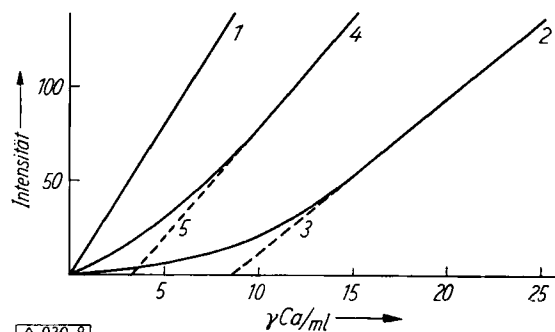


Abb. 8. Fehler bei falscher Anwendung der Zumisch-Methode. Kurve 1: Ca-Eichkurve. Kurve 2: Ca-Eichkurve + 100 γ Al + 100 γ PO₄³⁻. Kurve 3: Auswertung nach der Zumisch-Methode. Kurve 4: Ca-Eichkurve + 100 γ Al. Kurve 5: Auswertung nach der Zumisch-Methode. Arbeitet man in den oberen geradlinigen Teilen der Kurven, so ergeben sich um etwa 8 bzw. 3,5 γ Ca/ml zu tiefe Werte.

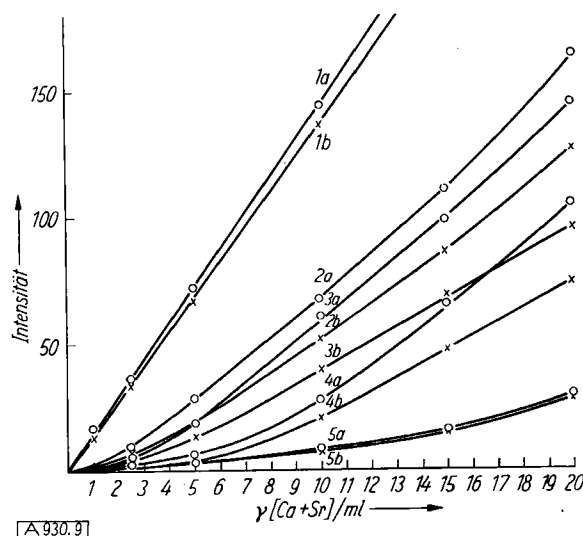


Abb. 9. Nachprüfung der Leitlinien-Methode. Die Kurven wurden erhalten durch Messung der Ca-Emission (a-Kurven) und der Sr-Emission (b-Kurven) nach steigenden Zugaben von Sr und Ca (in gleicher Menge) zu Lösungen mit konstanter Störionen-Konzentration. Kurve 1: ohne Störungen. Kurve 2: 50 γ Al + 25 γ PO₄³⁻. Kurve 3: 50 γ Al + 50 γ PO₄³⁻. Kurve 4: 50 γ Al + 100 γ PO₄³⁻. Kurve 5: 50 γ Al + 200 γ PO₄³⁻.

und durch den Einfluß des Leitelementes auf obige Gleichgewichte nicht angewendet werden. Aus den Werten in Abb. 9 wurde k (in Gl. 1) für das System Ca–Sr mit verschiedenen Konzentrationen der Störionen Al und PO₄³⁻ errechnet.

Wie man sieht ist k keine Konstante, was bedeutet, daß hier Fehler von 2 bis 40% bei Anwendung der Leitlinienmethode entstehen können.

Kurve	k
1 (ungestört)	1,05
2	1,29
3	1,48
4	1,35
5	1,07

Zumischmethoden lassen sich lediglich bei den relativ wenig gestörten Elementen (Alkalien, Ag, Cu) näherungsweise verwenden, besonders dann, wenn man durch Zugabe z. B. von überschüssiger HCl die Gleichgewichte derart verschiebt, daß Unterschiede in den e-Konzentrationen durch Abfangen von e⁻ durch Cl verringert werden, oder wenn man bei Verbindungsbildung durch sehr hohe Zugaben an störenden Elementen in den flachen Ast der Störkurve (Abb. 8; Kurve 2, Gebiet 0–1 γ Ca/ml) gelangt. Man bezeichnet diese Effekte als Pufferung.

Substitutionsmethode

Bei den Erdalkalien, deren Kurven durch Verbindungsbildung besonders stark gestört werden, versagen diese beiden Methoden. Es wurde deshalb von uns für die Bestimmung der Erdalkalien eine neue Methode, Substitutionsmethode genannt, entwickelt. Ihr Prinzip sei am Beispiel einer Ca-Bestimmung erläutert:

Versetzt man eine Lösung von Ca und Störelementen mit steigenden Ca-Mengen, so erhält man Emissionskurven wie sie in den Abb. 8 und 10 dargestellt sind.

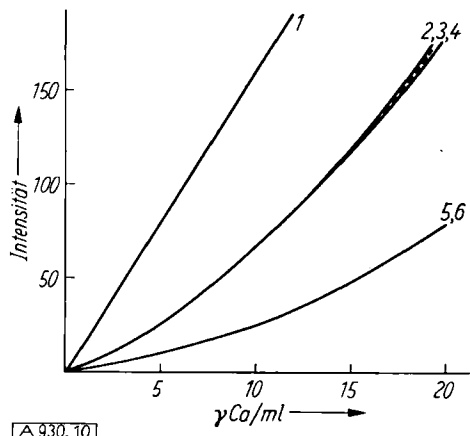


Abb. 10. Ca-Emissionskurven in Gegenwart von Störelementen. Kurve 1: Ca-Eichkurve. Kurve 2: Zusatz von 5 γ Ti + 100 γ Al. Kurve 3: Zusatz von 100 γ Al. Kurve 4: Zusatz von 10 γ Ti + 100 γ Al. Kurve 5: Zusatz von 100 γ Ti. Kurve 6: Zusatz von 100 γ Ti + 100 γ Al.

Der Grund für die Krümmung und damit für das Versagen der Zumischmethode ist, daß das Konzentrationsverhältnis Störelement zu Analyseelement (das sogenannte „Störverhältnis“) durch steigende Zugaben von letzterem kleiner wird. Gelänge es, trotz Zumischung von Ca bei unveränderter Störelementkonzentration dieses „Störverhältnis“ konstant zu halten, so würde man, da der Störeinfluß in weiten Konzentrationsgebieten nur vom Störverhältnis abhängt, eine Gerade erhalten (siehe Abb. 7a–f). Der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse bei konstantem Störverhältnis ist dann der Nullpunkt der Konzentrationskala, deren Maßstab durch die Zugaben von Ca festgelegt ist. Beim Zumischverfahren erhält man bei verschiedenen Zugaben a_0, a_1, \dots, a_n Störverhältnisse:

$$\frac{\sigma}{x + a_0}; \frac{\sigma}{x + a_1}; \dots; \frac{\sigma}{x + a_n}$$

σ = Konzentration der Störelemente in $\mu\text{g/ml}$; x = ursprünglich vorhandene, unbekannte Ca-Konzentration; a_0, a_1, \dots, a_n = Zugaben von Ca in $\mu\text{g/ml}$, wobei $a_n > a_1 > a_0 = 0$,

was in jedem Fall eine Verschiebung des Störverhältnisses bedeutet. Dagegen wäre Gleichheit der Störverhältnisse

$$\frac{\sigma}{x + a_0 + b_0} = \frac{\sigma}{x + a_1 + b_1} = \frac{\sigma}{x + a_2 + b_2} = \dots = \frac{\sigma}{x + a_n + b_n}$$

(b = Zugaben eines analogen, bei der verwendeten Wellenlänge nicht strahlenden Fremdelementes)

gegeben, wenn

$$a_0 + b_0 = a_1 + b_1 = a_2 + b_2 = \dots = a_n + b_n.$$

Setzen wir für den Punkt n (größte Zugabe von Ca) $b_n = 0$ und für den Punkt 0 (ursprüngliche Lösung ohne Ca-Zusatz) $a_0 = 0$, so folgt daraus für

$$\text{Punkt 0: } a_0 + b_0 = a_n + b_n; b_0 = a_n, \quad (2)$$

$$1: a_1 + b_1 = a_n + b_n; b_1 = a_n - a_1, \quad (3)$$

$$2: a_2 + b_2 = a_n + b_n; b_2 = a_n - a_2, \quad (4)$$

$$n: a_n + b_n = a_n + b_n; b_n = 0 \quad (5)$$

Damit ist die gestellte Aufgabe formal gelöst: die Konstanz des Störbruchs ist durch Zumischen von Ca und einem Fremdelement in wechselnden, zueinander in bestimmtem Verhältnis stehenden Mengen erreicht. Für die

praktische Durchführung müssen vom Fremdelement zwei Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Das Fremdelement darf die Emission des Calcium nicht erhöhen, wenn beide in etwa gleicher Größenordnung vorliegen.
2. Das Fremdelement muß an den Reaktionen in der Flamme zwischen Ca und Störelement teilnehmen. Die Zugabe muß zur Folge haben, daß das Fremdelement das Ca bei diesen Reaktionen vertreten kann und es in äquivalenten Mengen in Freiheit setzt, wodurch eine Emissionserhöhung des Ca eintritt (Abb. 11).

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen zwischen Ca und Störelement sowie zwischen Fremdelement und Störelement müssen also von gleicher Größenordnung sein. Wenn dies nicht der Fall ist (siehe das Beispiel Mg/Sr/PO_4^{3-} Abb. 12), ist die Konstanz des „Störbruchs“ bei kleinen Mengen des Störelementes nicht mehr erfüllt, weil dessen Einfluß auf das Analyseelement durch das Fremdelement völlig aufgehoben wird (dies ist der Idealfall einer Pufferung, wovon man bei der Bestimmung von Mg Gebrauch macht).

Es wurde empirisch festgestellt, daß man als zuzumischende Fremdelemente bei der Ca-Bestimmung sowohl Sr als auch Ba verwenden kann. Die quantitative Untersuchung der Emissionsverhältnisse ergab: Setzt man zu einer reinen Ca-Lösung Störionen wie Al, Ti, PO_4^{3-} , Cr, Fe u. a. zu, so wird die Emission der Ca-Linie bei 423 m μ in allen Fällen erniedrigt. Vergrößert man bei konstanter Störionen-Menge die Ca-Konzentration um $a \mu\text{g/ml}$, so vermindert sich auch die prozentuale Störung, d. h. die Ca-Emission nimmt stärker zu, als es der Konzentrationserhöhung entspricht. Die gleiche Vergrößerung der Ca-Emission in der gestörten Lösung kann man durch Zusatz von Sr oder Ba erzielen, wobei statt $a \mu\text{g Ca/ml}$ $2a \mu\text{g Sr/ml}$ oder $3,5 a \mu\text{g Ba/ml}$ angewendet werden müssen. Die Elemente Ca, Sr und Ba können sich also im Gewichtsverhältnis 1:2:3,5 entsprechend einem Molverhältnis von ca. 1:1:1 gegenseitig vertreten. Dieses Vertretungsverhältnis wurde bei etwa 25 Störelementen ohne Ausnahme als quantitativ gültig gefunden.

Die Substitutionsmethode ist also nicht nur für Ca, sondern auch für Sr und Ba anwendbar. Die allgemeinen Formeln (Gl. 2–5) nehmen für das System Ca–Sr folgende Form an:

für die Ca-Bestimmung	für die Sr-Bestimmung
$b_0 = 2a_n$	$a_0 = \frac{1}{2} (b_n)$
$b_1 = 2 (a_n - a_1)$	$a_1 = \frac{1}{2} (b_n - b_1)$
$b_2 = 2 (a_n - a_2)$	$a_2 = \frac{1}{2} (b_n - b_2)$
$b_n = 0$	$a_n = 0$
(a = Ca-Zusatz, b = Sr-Zusatz)	

Für Ba gelten entsprechend abgeänderte Substitutionsfaktoren.

Aus Abb. 11 ist das Prinzip erkennbar: Es wurden außer der ungestörten Ca-Eichkurve (I) drei synthetische Mischungen von jeweils 30 $\mu\text{g Ca/ml}$ mit 10 $\mu\text{g PO}_4^{3-}$ (Kurve II), 50 $\mu\text{g Al}^{3+}$ (Kurve III) und 100 $\mu\text{g Ti}^{4+}$ (Kurve IV) gemessen. Diesen Lösungen wurden je 10 (Punkt 1'), 20 (Punkt 2') und 30 (Punkt 3') $\mu\text{g Ca}$ zugegeben. Durch Verbindung der vier Punkte 0', 1', 2', 3' entstehen die drei leicht nach unten gekrümmten Kurvenäste β . Die geradlinigen Verbindungen 3'0' entsprechen der Auswertung nach der Zumischmethode, die also sehr fehlerhafte Ergebnisse liefern würde.

Die Geraden α wurden dagegen nach der Substitutionsmethode mit den gleichen Anfangslösungen durch Zumischung von 60 $\mu\text{g Sr/ml}$ (Punkt 0), von 10 $\mu\text{g Ca} + 40 \mu\text{g Sr/ml}$ (Punkt 1), von 20 $\mu\text{g Ca} + 20 \mu\text{g Sr/ml}$ (Punkt 2)

und von 30 μg Ca (Punkt 3) erhalten. Ihre Verlängerungen über Punkt 0 hinaus gehen sämtlich durch den Koordinatenanfangspunkt, d. h. die Anfangskonzentration von 30 μg Ca/ml wurde in allen 3 Fällen richtig wiedergefunden.

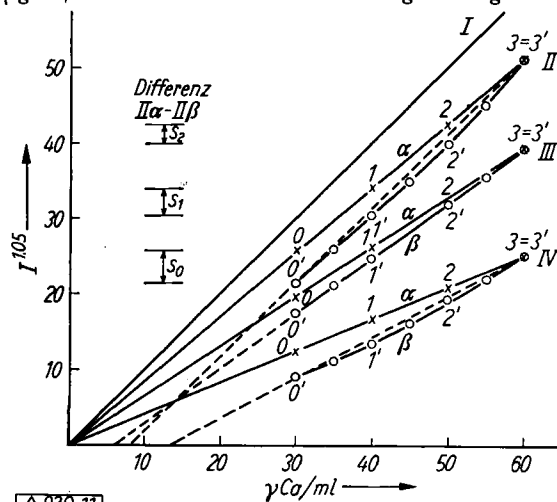


Abb. 11. Vergleich von Zumisch- und Substitutions-Methode. Die Kurven sind entsprechend dem in Tabelle 2 enthaltenen Wert $n = 1,05$ in der Form $I^{1,05} = k \cdot c$ dargestellt.

Kurve I: Ca-Eichkurve. Kurve II: Bestimmung von 30 γ Ca neben 10 γ PO_4^{3-} . Kurve III: Bestimmung von 30 γ Ca neben 50 γ Al. Kurve IV: Bestimmung von 30 γ Ca neben 100 γ Ti. o—o—o Extrapolation nach der Zumischmethode. x—x—x Extrapolation nach der Substitutionsmethode

Bei Punkt 0 erfolgt die relativ größte Emissionserhöhung des Ca bezogen auf Kurve β , da hier die zugesetzte Sr-Menge am größten ist. Die Erhöhung der Emission um die Strecke s_0 (Kurve II) ist bedingt durch die Freisetzung äquivalenter Ca-Mengen aus der nur gering strahlenden Ca-Verbindung durch Sr. An den Punkten 1 und 2 weichen die Kurven α und β entsprechend der geringeren Sr-Zugabe um jeweils kleinere Strecken s_1 und s_2 voneinander ab, und fallen am Punkt 3 (keine Sr-Zugabe) zusammen.

Das System Sr—Ca folgt also streng den oben genannten Voraussetzungen für die Substitutionsmethode, die auch auf andere Systeme angewendet wurde, bei denen die Partner sich gegenüber Störionen zwar qualitativ gleich, quantitativ jedoch etwas abweichend verhalten (Li—K, Li—Na und K—Na). Li wird etwas stärker gestört als K und Na. Da aber in den ungünstigsten Fällen (bei Anwesenheit großer Mengen Phosphat) die Li-Emission höchstens um 12%, die Na-Emission um 6% und die K-Emission um 9% erniedrigt wird, ist die Substitutionsmethode bei diesen Systemen zur Li-, K- und Na-Bestimmung noch gut brauchbar. Bei sechs Bestimmungen wurden im Mittel um rund 1% zu hohe K-Werte und 0,5% zu niedrige Li-Werte gefunden. Bei der Anwendung der Leitlinienmethode erhielt man für K mit Li als Leitelement um rund 5% zu hohe Werte, was durch die größere Störempfindlichkeit des Li bedingt ist.

Wie die Zumischmethode setzt auch die Substitutionsmethode Eichgeraden voraus. Man muß also alle nichtgeradlinigen Eichkurven mit Hilfe der Gleichung $I^n = k \cdot c$ in Geraden umformen. Die Substitutionsmethode ist nicht auf die Eliminierung der Störungen 6–8 beschränkt, sondern beseitigt auch die Störungen 4 und 5¹⁸⁾.

Ein weiterer Vorteil der Substitutionsmethode ist, daß die Intensitätsschwächung durch Störelemente teilweise aufgehoben und dadurch eine Empfindlichkeitssteigerung erzielt wird.

¹⁸⁾ „Beseitigung der Störungen“ ist streng genommen nicht richtig, da die Störursache ja nicht beseitigt wird. Vielmehr wird durch die Art der Auswertung das Ausmaß der Störungen festgelegt und der durch die Störung verursachte Fehler rechnerisch oder graphisch ausgeschaltet.

d) Weitere Verfahren zur Eliminierung von Störungen

1. Rahmenlösungen

Dies sind Lösungen, die alle in den zu untersuchenden Proben enthaltenen Störelemente in gleicher Konzentration, wie sie in der Analysenlösung vorliegen, enthalten müssen. Man versetzt sie mit dem zu bestimmenden Element in Konzentrationen, die der erwarteten ungefähr entsprechen. Zur Analyse werden dann die Emissionswerte der Analysenlösung mit denen der Rahmenlösungen bekannter Konzentration verglichen. So gelingt es zwar, sämtliche Fehler auszuschalten, man muß jedoch stets die genaue Zusammensetzung der Probe kennen. Der Zeitbedarf für eine vorherige Vollanalyse ist aber meist so groß, daß der Vorteil der Flammenphotometrie, nämlich Einfachheit und Schnelligkeit, wegfällt. Bei Reihenanalysen von Proben mit praktisch gleichem Gehalt an Störelementen und zu bestimmenden Elementen, erhält man jedoch Analysengenauigkeiten, die mit keiner anderen Methode zu erzielen sind. (Anwendung z. B. bei der Kalium-Bestimmung in Düngemitteln).

2. Pufferverfahren

Störungen 6–8, die auf Verbindungsbildung mit Störelementen, Ionisations- und Dissoziations-Verschiebungen beruhen, können, wie erwähnt, durch Zusätze von Fremdionen (im Falle der Ionisations- und Dissoziations-Verschiebungen sowohl Kationen als auch Anionen) beeinflusst werden. Setzt man diese Pufferionen im Überschuß zu, so ist die Lage des Dissoziations- bzw. Ionisations-Gleichgewichtes praktisch nur noch von deren Konzentration abhängig. Ist Verbindungsbildung die hauptsächliche Störursache (z. B. bei den Erdalkalien), so bindet das „Pufferelement“ einen Teil der Störionen unter Bildung analog gebauter Verbindungen, so daß eine äquivalente Menge des emittierenden Elementes frei wird. Zur Bestimmung der Eichkurven müssen hier Lösungen verwendet werden, die das Pufferelement in großem Überschuß gegenüber dem Störelement enthalten. Dies beschränkt ihre Anwendung, da hohe Salzkonzentrationen zur Verkrustung des Brenners führen, so daß man stark verdünnen muß und damit die Empfindlichkeit beträchtlich herabsetzt. Da die Zumischmethoden und besonders die Substitutionsmethode wesentlich zuverlässiger sind, ist die Pufferung nur in einem speziellen Falle, dem des Magnesiums zu empfehlen¹⁹⁾: Während die Verbindungen von Ca, Sr, Ba mit Phosphat, Ti, Al, Fe annähernd gleich stabil sind (was die Entwicklung der Substitutionsmethode ermöglichte) ist die Stabilität des Magnesiumphosphates wesentlich geringer. Dies zeigt sich z. B. daran, daß in einer Lösung von Mg und Sr die Störung unterhalb einer bestimmten Phosphat-Konzentration ganz verschwindet (Abb. 12). Man kommt daher beim Mg mit wesentlich geringeren Pufferkonzentrationen aus als bei den anderen Erdalkalielelementen.

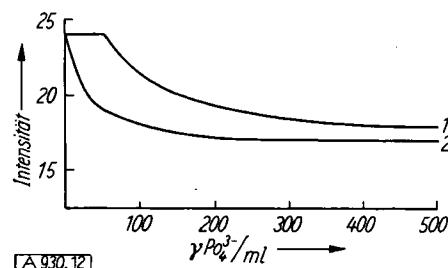


Abb. 12. Bestimmung von Mg. Aufhebung der Störung durch PO_4^{3-} durch Zusatz von Sr.

Kurve 1: 20 γ Mg + 100 γ Sr. Kurve 2: 20 γ Mg

¹⁹⁾ L. Manna, D. H. Strunk u. S. L. Adams, *Analytic. Chem.* 29, 1885 [1957].

Schließlich seien der Vollständigkeit halber noch zwei Verfahren, die wegen ihrer Umständlichkeit wenig benutzt werden, erwähnt:

Korrekturverfahren:

Der Einfluß sämtlicher vorhandener Störelemente wird festgestellt, tabellarisch oder graphisch aufgezeichnet und bei Analysen je nach Konzentration der Fremdelemente eine entsprechende Korrektur angebracht.

Sättigungsverfahren:

Da praktisch sämtliche Störelemente mit steigendem Überschuß einem Grenzwert ihrer emissions-erniedrigenden (oder seltener emissionserhöhenden) Wirkung zustreben (vgl. Abb. 7a-f), kann man durch hohe Zugaben an Störelementen in einen Bereich gelangen, in dem Konzentrationsänderungen auf die Größe der Störung nur noch einen geringen Einfluß haben. Die Bestimmung erfolgt dann über Eichkurven von Lösungen mit hohen Störelement-Gehalten. Die großen Elektrolyt-Zusätze erfordern meist stärkere Verdünnungen, um Verkrustungen der Brenner zu vermeiden. Außerdem kann die Emissionserniedrigung z. B. bei den Erdalkalien nach Sättigung mit Ti, Al, PO_4^{3-} zwischen 60–90 % betragen, so daß die Empfindlichkeit der Bestimmung um 1–2 Zehner-Potenzen erniedrigt wird.

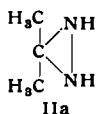
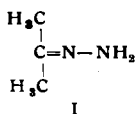
Zuschriften

Über ein isomeres Acetonhydrazon

Von Dr. H. J. ABENDROTH und Dr. G. HENRICH

Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Bei der Reaktion zwischen gasförmigem Chlor und überschüssigem gasförmigem Ammoniak bei Gegenwart von Aceton-Dampf wurde neben Ammoniumchlorid ein Reaktionsprodukt erhalten, das in der Bruttoformel ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$) mit dem Acetonhydrazon (I)



übereinstimmt, sich aber in seinen Eigenschaften von diesem z. T. stark unterscheidet und somit als isomeres Acetonhydrazon anzusprechen ist (Gl. 1)¹⁾. Die Elementaranalyse ergab 50,2 % C (ber. 49,97 %), 10,8 % H (ber. 11,18 %), 38,9 % N (ber. 38,85 %). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab den Wert 65 (ber. 72).

II

- $4 \text{NH}_3 + \text{Cl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{I} - \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I} - \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{J}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2 \text{NH}_4^+ + \text{J}_2$
- $(\text{I}, \text{II}) - \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{N}_2\text{H}_5^+$

Der Fp des Aceton-isohydrazons liegt bei +40 °C, also ca. 70 Grad höher als der des Acetonhydrazons. Die Verbrennungswärme ist um ca. 500 cal/g höher. In Wasser ist die iso-Form sehr gut löslich; oberhalb des Fp ist die Mischbarkeit unbegrenzt. Aceton-isohydrazon-arme Mischungen, die z. B. bei der Aufarbeitung des nach Gl. 1 erhaltenen Reaktionsgemisches anfallen, sind schon bei Zimmertemperatur recht unbeständig. Als Zersetzungsprodukte treten hauptsächlich Aceton und Ammoniak auf. Die Konzentrierung solcher Lösungen nimmt man vorteilhaft durch Zusatz starker Natronlauge vor. Es bilden sich zwei flüssige Phasen, deren leichtere ca. 80 Gew.-% II enthält. Die Mischung läßt sich mit geringen Verlusten bei Normaldruck rektifizieren; bei einer Klopftemperatur von 106 °C destilliert 100-proz. II¹⁾.

Unter den chemischen Eigenschaften fällt besonders das Oxidationsvermögen gegen Jodid-Ion in saurer Lösung auf. Pro Mol II werden 2 Gramm-Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt, wobei als Nebenprodukte Aceton und Ammoniumsalz auftreten (Gl. 2). I gibt diese Reaktion nicht. Dagegen kommt die Fähigkeit, beim Kochen in mineral-saurer Lösung unter Zerfall in Aceton und Hydrazinsalz zu hydrolysieren, beiden Isomeren zu (Gl. 3). I reagiert mit gelbem Quecksilberoxyd heftig unter Bildung von rotem Dimethyldiazomethan; II reagiert nicht. Während I mit Aceton unter Bildung von Dimethylketazin und mit Benzaldehyd zu gelbem Benzalazin reagiert, gibt II diese Reaktionen nicht, woraus man wohl auf das Fehlen einer $-\text{NH}_2$ -Gruppe schließen darf. Mit überschüssigem Benzoylchlorid gibt II in Gegenwart von Wasser Aceton und N,N'-Dibenzoyl-hydrazin. Auch das IR-Spektrum zeigt, daß bei II wahrscheinlich nur die Gruppierung $=\text{NH}$, aber kein $-\text{NH}_2$ vorliegt. Wegen seines Kernresonanzspektrums müssen wir mehrere Strukturmöglichkeiten für II ausschließen.

V. Schlußwort

In Spalte 5 und 6 der Tabelle 1 sind für einige Elemente die nach unseren bisherigen Erfahrungen günstigsten flammenphotometrischen Analysen-Verfahren angeführt; dabei wurden außer den methodischen die folgenden praktischen Gesichtspunkte zugrunde gelegt:

1. Für jedes Element soll unabhängig von Art und Menge der Störelemente nur eine Vorschrift gültig sein.
2. Der Zeitbedarf soll geringer oder höchstens gleich dem anderer Verfahren sein.

Um häufige Neujustierungen des Flammen-Zusatzgerätes zu vermeiden, lassen wir die Einstellung (Ausblendung des inneren Kegels) stets unverändert, obwohl manchmal die Empfindlichkeit im inneren Flammenkegel günstiger sein kann. Aus ähnlichen Gründen arbeiten wir nur mit dem Knallgasbrenner, obwohl in einigen Fällen die heißere, aber untergrund-reichere Acetylen-Sauerstoff-Flamme vorteilhafter wäre.

Eingegangen am 24. November 1958 [A 930]

Vereinbar mit allen Beobachtungen ist nur die cyclische Struktur (IIa), nach der II als C,C-Dimethyl-diaziridin aufzufassen ist. Versuche zur Darstellung von N-Derivaten aus II selbst führten entweder (bei Gegenwart von Wasser) zur Abspaltung von Aceton, oder zur Umlagerung in ein Derivat von I, wozu offenbar nur katalytische Wassermengen erforderlich sind. Auch Aufspaltung der N-N-Bindung wurde beobachtet.

Ersatz des Acetons in der Gl. 1 durch Methyl-äthylketon, Methyl-isopropylketon oder Cyclohexanon führt zu analogen Produkten.

Dr. H. Jonas, Dr. W. Niemann und Dr. W. Thraum danken wir für fördernde Anregungen. — Für die physikalischen Untersuchungen sind wir Frl. Dr. D. Lauerer und den Herren Dr. H. Hoyer, Dr. O. Koch, Dr. E. Köster und Dr. R. Pauß zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 9. März 1959 [Z 750]

¹⁾ Patent angemeldet.

Sorption von Brom und Jod durch Anionen-Austauscher

Von Dr. M. ZIEGLER*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die Fällbarkeit von Alkali-Polybromid bzw. -Polyjodid durch Pentamethonium-, Hexamethonium- oder Decamethoniumsalz¹⁾ oder andere Salze dieser homologen Reihe verweist auf die Möglichkeit der Umsetzung von Anionenaustauscher-Halogeniden mit Polyhalogenid unter Bildung der reinen Austauscher-Polyhalogenide.

Dowex-Bromid, bereitet durch Umsatz von z. B. Dowex I-basisch (neutral gewaschen) mit Bromwasserstoffsäure und Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, sorbiert Brom aus der Dampf-Phase sehr rasch. Das Dowex-Bromid kann hierzu feucht oder mehrere Tage bei 85 °C getrocknet sein. Analoges gilt für die Sorption von Jod aus der Dampf-Phase durch Dowex-Jodid.

Die Sorption der Polyhalogenide aus wäßrigen Lösungen durch die entspr. Dowex-Halogenide kann in Austauscher-Röhren der Normalform bei 15 cm Schichtlänge vorgenommen werden. Die Polyhalogenide werden in scharf begrenzten Zonen sorbiert. In den Durchläufen läßt sich mit Stärke kein Brom oder Jod mehr nachweisen. Die Sorptionskapazität für Brom an Dowex I-Bromid (Korngröße 20–50 mesh) beträgt 600 mg Brom/ml feuchten Austauschers oder 580 mg Jod/ml Dowex I-Jodid. Auch durch hohe Acidität wird die Sorption nicht ausschlaggebend beeinflusst. So werden Brom oder Jod aus konz. Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure rasch sorbiert. Tiefdunkle Jodwasserstoffsäure wird durch Schütteln mit Dowex I-basisch (neutral gewaschen) oder auch Dowex-Jodid rasch entfärbt und völlig wasserhell. Konz. Jodwasserstoffsäure bleibt beim Aufbewahren über Dowex I farblos und eignet sich zur einfachen Darstellung Polyjodid-freier Jodide oder zur Demonstrierung der photokatalytischen Oxydierbarkeit der Säure.

Dowex-Polybromid ist gelb bis rot gefärbt, riecht mehr oder weniger stark nach Brom und eignet sich zum Bromieren organischer Substanzen, z. B. von Phenolen, in wäßriger Phase. Dowex-