

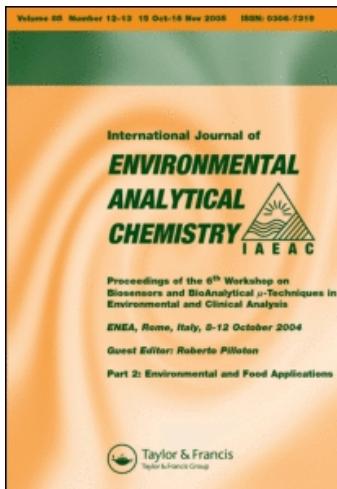
This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

### Die Bestimmung von Vanadium in wässrigen Lösungen, Luft und biologischem Material

W. Pilz<sup>a</sup>; S. Komischke<sup>a</sup>; G. Prior<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Aus dem physiologisch-chemischen und analytischen Labor der Ärztlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG Leverkusen, Bayerwerk, Deutschland

**To cite this Article** Pilz, W. , Komischke, S. and Prior, G.(1971) 'Die Bestimmung von Vanadium in wässrigen Lösungen, Luft und biologischem Material', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1: 1, 47 – 61

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03067317108076366

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03067317108076366>

### PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Die Bestimmung von Vanadium in wässrigen Lösungen, Luft und biologischem Material

## 1. Die Bestimmung von Vanadium in wässrigen Lösungen

W. PILZ, S. KOMISCHKE, und G. PRIOR

*Aus dem physiologisch-chemischen und analytischen Labor  
der Ärztlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG  
Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland*

*(Received January 21, 1971)*

The method originally described by Bhaduri and Ray for the determination of vanadate with salicylhydroxamic acid was modified by the authors as early as 1958. At that time it was impossible to achieve linearity between extinction and concentration, and this relationship was described with a logarithmic function. A new study of this problem resulted in the establishment of linearity between extinction and concentration (straight calibration curve). In addition, the extraction equilibrium for the dye extracted from an aqueous phase was investigated. Examination of the Lambert and Lambert-Beer laws, the stability of the dye toward ageing, relative error, dependence of extinction on the concentration of reagent, interference of foreign ions, etc. are discussed also. Experimental procedures and analytical data are presented and a simple method for the synthesis of analytically pure salicylhydroxamic acid is given.

Die ursprünglich von Bhaduri und Ray beschriebene Bestimmung von Vanadat mit Salicylhydroxamsäure wurde bereits 1958 von uns modifiziert. Dabei gelang es nicht, Linearität zwischen Extinktion und Konzentration zu erreichen, vielmehr wurde diese Beziehung durch eine logarithmische Funktion beschrieben. Eine erneute Bearbeitung

des Problems hatte zum Ergebnis, daß zwischen Konzentration und Extinktion Linearität erreicht wurde (gerade Eichkurve). Weiter wurde das Extraktionsgleichgewicht des aus der wäßrigen Phase zu extrahierenden Farbstoffes untersucht. Außerdem werden eingehende Prüfungen des Lambert'schen und Lambert-Beer'schen Gesetzes, der Zeitbeständigkeit des Farbstoffes, der Fehlerbreite, der Abhängigkeit der Extinktion von der Reagenzkonzentration, des Einflusses von Fremdionen usw. vorgelegt; Arbeitsvorschrift und Beleganalysen werden mitgeteilt. Schließlich wird eine auch für den Analytiker leicht durchzuführende Synthese von analytisch reiner Salicylhydroxamsäure beschrieben.

## 1. ALLGEMEINES

Bhaduri und Ray<sup>2</sup> beschrieben ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Vanadat mit Salicylhydroxamsäure in wässriger Lösung. Leider war es nicht möglich, die Angaben dieser Autoren ausreichend zu bestätigen. Wir haben uns deshalb schon früher mit diesem Problem beschäftigt und über die Bestimmung von Vanadat, insbesondere in biologischem Material, berichtet.<sup>11</sup>

Der Mangel in der Methode<sup>11</sup> besteht in der Tatsache, daß die Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration nur durch eine logarithmische Funktion darstellbar ist. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist nicht erfüllt. In der jetzt vorliegenden Methode konnten alle Mängel ausgeschaltet werden.

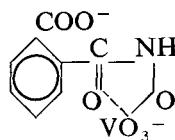
Vanadiumpentoxyd gehört zu den Substanzen mit hoher Toxizität. Die LD 50 beträgt nach Franke<sup>3</sup> 8 bis 13 mg/kg (Ratte, i.p., Natriumvanadit), nach Lyonnet<sup>6</sup> sind 17 mg/kg letal. (Kaninchen, i.v., Vanadat), Laran<sup>5</sup> fand ebenfalls 17 mg/kg (Hund sbc., Metavanadat) als letale Dosis. Proescher und Seil<sup>9</sup> fanden, daß 20 mg V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> für den Menschen toxisch und 30 mg letal sind.

In der "documentation of threshold limit values" wird für Vanadiumpentoxydstaub ein MAK-Wert von 0,5 mg/m<sup>3</sup> angegeben, für Vanadiumpentoxydrauch von 0,1 mg/m<sup>3</sup>.<sup>17</sup> Weitere Einzelheiten über die hohe Toxizität von fünf-wertigen Vanadiumsalzen, insbesondere wenn sie als Rauch auftreten, stammen von Roshchin<sup>18</sup> und Lewis.<sup>19</sup> Dagegen ist in der 1969 in Prag erschienenen "Documentation of MAC in Czechoslovakia" weder Vanadium noch Vanadiumpentoxyd aufgeführt.

Es ist zu erwarten, daß in absehbarer Zeit die Bestimmung kleinster Vanadiummengen in Luft und biologischem Material größere Bedeutung erlangen wird, da die meisten benutzten Benzine und das üblicherweise benutzte Heizöl Vanadium enthalten, das beim Verbrennungsvorgang oxydiert, in Pentoxyd umgewandelt wird und als solches die Anlagen verläßt. Bei der hohen Toxizität des Vanadiumpentoxysd dürfte dessen Bestimmung in der Luft und biologischem Material zu einem echten und schwerweigenden Umweltproblem der nächsten Zeit werden.

## 2. PRINZIP DER METHODE

Vanadationen reagieren in schwach saurer Lösung mit Salicylhydroxamsäure unter definierten Bedingungen zu einem tief blau gefärbten inneren Komplexsalz.<sup>11</sup> Wie bereits erwähnt, ist dabei das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht erfüllt. Wir veränderten die Methode dahingehend, daß wir den Farbstoff mit n-Pentanol-1 (zukünftig Pentanol genannt) extrahierten. Dabei tritt eine Farbänderung von Dunkelblau nach Braun auf. Der pentanolische Extrakt kann abgetrennt und zur photometrischen Messung verwendet werden. Der aus saurer Lösung extrahierte Farbstoff hat vermutlich die Formel 1



Formel 1

Der Farbstoff, gelöst in Pentanol, erfüllt sowohl das Lambert'sche als auch das Lambert-Beer'sche Gesetz. Die vorliegende Methode ist empfindlicher als l.c.<sup>11</sup> Über die Aufklärung der Struktur des Komplexes wird demnächst berichtet werden.<sup>7</sup>

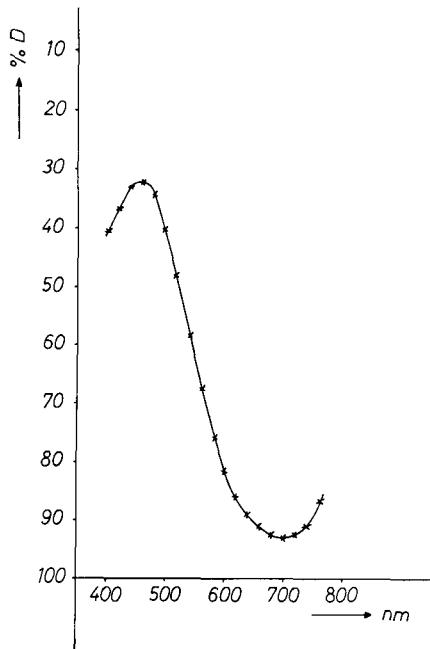


ABBILDUNG 1 Spektrum des Salicylhydroxamsäurevanadium-komplexes in Pentanol gemessen gegen den authentischen Leerwert.

Abszisse: Wellenlänge in nm.  
Ordinate: Durchlässigkeit in %.

### 3. SPEKTRUM

Mehrere Ansätze wurden nach der Arbeitsvorschrift (vgl. Kap.9) aufgearbeitet. Anschließend wurde das Spektrum vermessen. Ein Beispiel ist in Abb. 1 dargestellt. Alle Spektren zeigten ein eindeutiges Absorptionsmaximum bei 460 nm (vgl. dagegen l.c.<sup>11</sup>). Für die praktische Analyse war daher die Messung bei 460 nm vorzuschreiben.

### 4. EXTRAKTIONSGLEICHGEWICHT

Die Extraktion eines sich in wässriger Phase gebildeten Farbstoffes mit Pentanol und die anschließende photometrische Bestimmung der organischen Phase wurde von uns schon bei einer größeren Anzahl von Methoden angewendet (z.B.<sup>13-16</sup>). In allen diesen Fällen lag das Extraktionsgleichgewicht

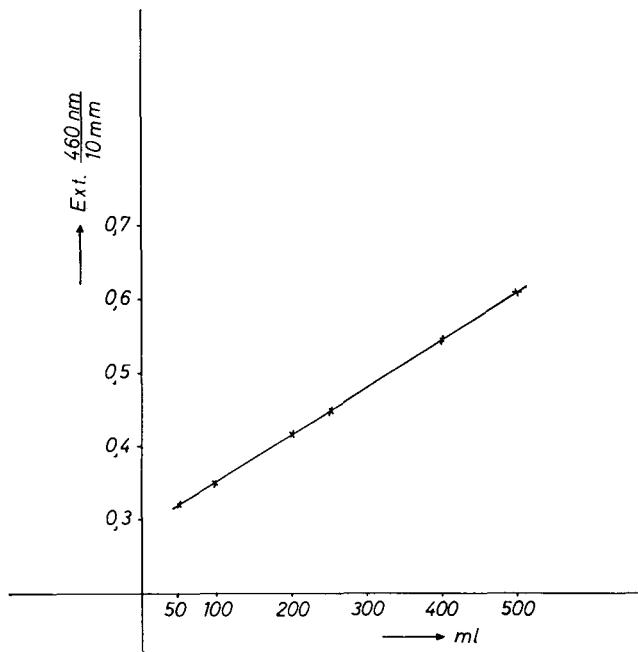


ABBILDUNG 2 Graphische Darstellung des Extraktionsgleichgewichtes.

Abszisse: Gesamtvolume des Ansatzes (einschließlich Pentanol).

Ordinate: Ext.  $\frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$

Einzelheiten siehe Text.

vollkommen auf Seite des Pentanols, d.h. der gesamte Farbstoff wurde stets quantitativ extrahiert.

Der vorliegende Fall bildet die bisher erste Ausnahme von dieser Regel. Es tritt eine Farbänderung von Blau nach Braun ein, sobald einem Ansatz Pentanol zugesetzt wird. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine strukturelle Veränderung. Außerdem ist die Menge der wässrigen Phase—bei Konstanthaltung der Pentanolmenge—von Einfluß auf die Farbintensität der pentanolischen Phase.

Zur Untersuchung des Extraktionsgleichgewichtes wurden verschiedene Volumina an wässriger Phase (Umsetzung von Vanadat nach Arbeitsvorschrift) mit 20 ml Pentanol versetzt und anschließend mit Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Dabei zeigt sich, daß die Extinktion der pentanolischen Phase gegen einen in derselben Weise hergestellten Leerwert umso höher ist, je größer das Volumen der wässrigen Phase ist; es besteht Linearität zwischen Extinktion und Gesamtvolumen (wässrige Phase + Pentanol).

Im einzelnen wurde eine wässrige Vanadatlösung nach Arbeitsvorschrift umgesetzt, in Meßkolben verschiedener Größe pipettiert, 20 ml Pentanol zugefügt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Der Anstieg der Extinktion mit dem Gesamtvolumen zwischen Ansätzen von 50 ml bis 500 ml ist in Abb. 2 graphisch dargestellt. An der Linearität ist nicht zu zweifeln. Wir entschlossen uns für die praktische Analyse ein Endvolumen von 250 ml (vgl. Kap. 9) vorzuschreiben. Damit sind ausreichende Empfindlichkeit und leichte Handhabung garantiert.

## 5. BEZIEHUNG ZWISCHEN EXTINKTION UND pH-WERT DER WÄSSRIGEN PHASE

Wie wir bereits in den Arbeiten 1.c.<sup>11</sup> feststellen konnten, besteht eine starke Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert. Da nach der vorliegenden Methode der Farbstoff mit Pentanol aus der wässrigen Phase extrahiert wird, war nicht vorherzusehen, bei welchem pH-Wert ein Optimum an Farbstoff extrahierbar sein würde. Deshalb wurden eine Reihe von Ansätzen gleicher Vanadat- und Reagenzmenge bei verschiedenen pH-Werten extrahiert und gemessen. Die Variation der pH-Werte gelang durch Zusatz unterschiedlicher Mengen Eisessig zu den entsprechenden Ansätzen. Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß der pH-Wert bei einem Volumen von 225 bis 230 ml der wässrigen Phase vor der Zugabe von Pentanol gemessen wurde (Glaselektrode).

Die Resultate der Untersuchungen sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Wie ersichtlich, besteht ein pH-Optimum bei  $pH 3,9 \pm 0,1$ . Man liegt damit im Maximum der Kurve in Abb. 3.

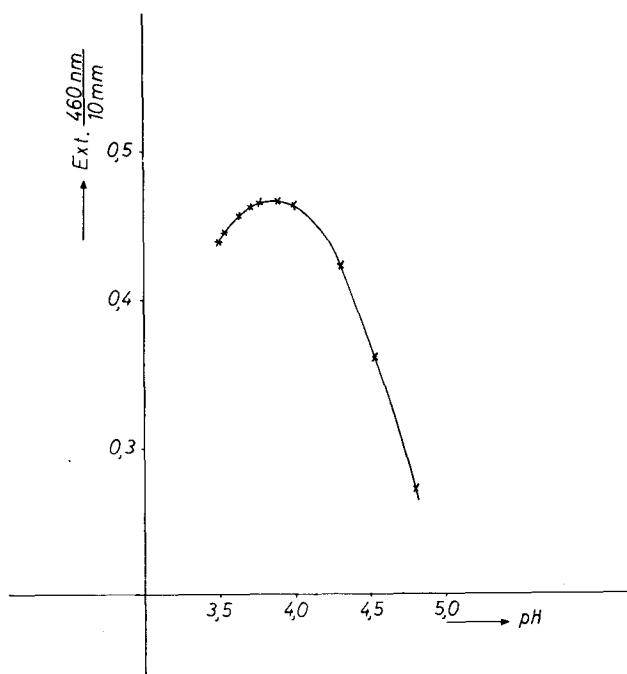


ABBILDUNG 3 Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert der wäßrigen Phase.  
Abszisse: pH-Wert der wäßrigen Phase vor der Extraktion.

Ordinate: Ext.  $\frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$

In der Arbeitsvorschrift ist die Zugabe der Reagenzien so geregelt, daß eine gut gepufferte Lösung von pH 3,9 entsteht, sofern die zu analysierende Vanadatlösung neutral ist (bzw. vor der Analyse neutralisiert wurde; Phenolphthalein).

## 6. BEZIEHUNG ZWISCHEN EXTINKTION UND REAGENZKONZENTRATION

In je einen 250 ml fassenden Meßkolben wurden gleiche Mengen Vanadatlösung bekannten Gehaltes mit 10 ml 1n NaOH, 5 ml Eisessig und wechselnden Mengen einer 20% igen Lösung von Salicylhydroxamsäure in 1n NaOH (Reagenz) versetzt. Zu jedem Ansatz wurde ein Leerwert ohne Vanadat hergestellt. Er diente bei der photometrischen Messung der Ansätze als Leerwert. Alle Ansätze wurden nach Arbeitsvorschrift (Kap.9) aufgearbeitet

und photometriert. Das Resultat der Untersuchungen ist in Abb. 7 wiedergegeben. Für die praktische Analyse entschlossen wir uns, je Ansatz 300 mg Reagenz (entsprechend 3 ml einer 10% igen Lösung) vorzuschreiben. Aus Sicherheitsgründen wurde noch eine Reihe von Eichkurven über den Bereich von 1  $\mu\text{g}$ –2000  $\mu\text{g}$  Vanadium aufgestellt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sogar bis 2000  $\mu\text{g}$  Vanadium noch Linearität zwischen Extinktion und Konzentration besteht; die Reagenzmenge von 300 mg je Ansatz also auf alle Fälle ausreichend ist.

## 7. PRUFUNG DES LAMBERT'SCHEN UND LAMBERT-BEER'SCHEN GESETZES, BESTANDIGKEIT DER FARBSTOFFLÖSUNGEN, FEHLERBREITE

Zur Prüfung des Lambert'schen Gesetzes wurde eine Vanadatlösung bekannten Gehaltes nach Arbeitsvorschrift analysiert und der Pentanolextrakt bei 460 nm mit Schichtdicken von 1 bis 50 mm gegen den Leerwert (bei gleicher Schichtdicke) gemessen. Dabei wurden die in Tabelle I wiedergegebenen Werte erhalten. Aus Tabelle I geht einwandfrei hervor, daß das Lambert'sche Gesetz erfüllt ist.

TABELLE I  
Die Prüfung des Lambert'schen Gesetzes

Schichtdicke (mm)	Ext. (gemessen)	Ext. (auf 10 mm Schichtdicke umgerechnet)
50	1,420	0,284
20	0,570	0,285
10	0,285	0,285
5	0,142	0,284
1	0,028	0,280

Zur Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes wurden die gemessenen und auf 10 mm Schichtdicke umgerechneten Extinktionen gegen die dazugehörigen Vanadiumkonzentrationen aufgetragen und dabei eine lineare Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration gefunden. Linearität besteht mindestens zwischen 1  $\mu\text{g}$  und 1000  $\mu\text{g}$  Vanadium. (Abb. 4). Das war besonders wichtig, da bei Arbeiten in wässriger Phase (photometrische Messung des blauen Farbstoffes in wässriger Lösung) keine Linearität zwischen Extinktion und Konzentration erhalten wird; das Verhältnis zwischen beiden Größen läßt sich nur durch eine logarithmische Funktion beschreiben.<sup>11</sup> Um den gesamten Bereich der Linearität zwischen Extinktion

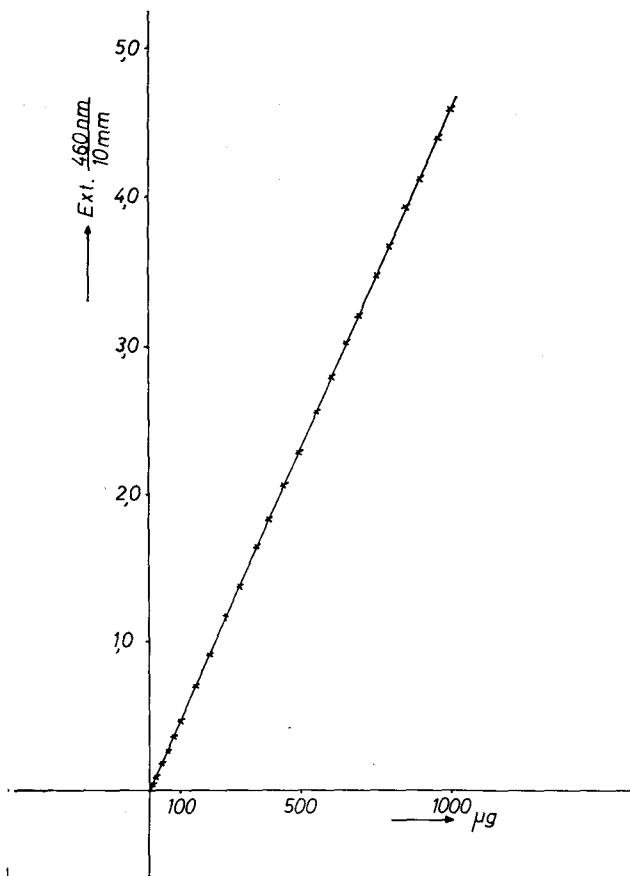


ABBILDUNG 4 Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes.  
Abszisse:  $\mu\text{g}$  V eingesetzt.

Ordinate: Ext.  $\frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$  (jeweils auf 10 mm Schichtdicke umgerechnet).

und Konzentration voll ausnutzen zu können, war die Kenntnis wichtig, ob man Farbstofflösungen in Pentanol verdünnen kann. Zur Untersuchung dieses Problems wurden verschiedene Mengen einer konzentrierten pentanolischen Meßlösung in 25 ml fassende Meßkolben pipettiert und mit n-Pentanol aufgefüllt. Mit den Leerwerten wurde gleich verfahren. Es resultierte Linearität zwischen eingesetztem Farbstoff und Extinktion (Abb. 5). Weitere Untersuchungen zeigten, daß eine noch stärkere Verdün-

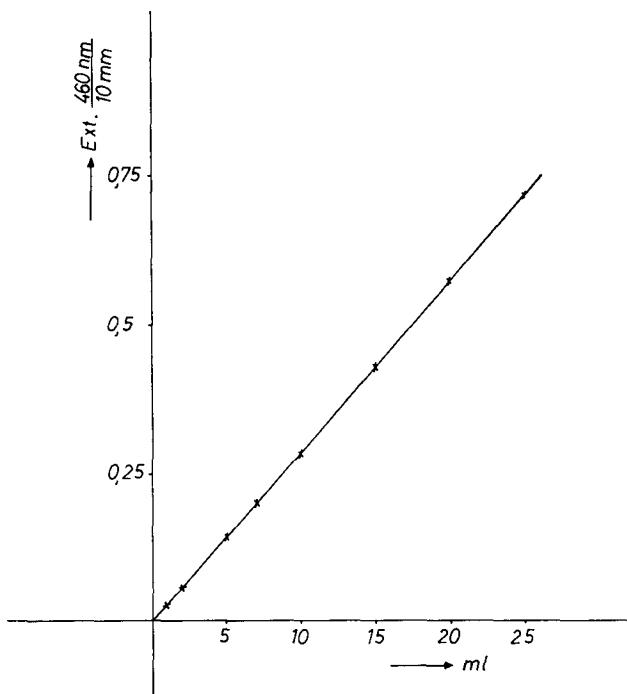


ABBILDUNG 5 Prüfung des Lambertschen Gesetzes.

Abszisse: ml Farbstoffkonzentrat je 25 ml Gesamtvolumen.

Ordinate: Ext.  $\frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$ 

nung ohne weiteres zulässig ist. Es kann somit der volle Bereich der Linearität zwischen Extinktion und Konzentration (1–1000 µg) voll ausgenutzt werden.

In diesem Zusammenhang war es noch wichtig, festzustellen, wie lange die Farbstofflösung in Pentanol stabil bleibt. Dazu wurde eine Farbstofflösung hergestellt und in unterschiedlichen Zeitabständen nach dem Zentrifugieren photometrisch gemessen. Es muß betont werden, daß das Zentrifugieren unmittelbar nach der Fertigstellung des Ansatzes erfolgte. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, bleiben das innere Komplexsalz und seine optischen Eigenschaften in Pentanol mindestens 48 Std. stabil, sofern die Meßlösungen vor direktem Sonnenlicht geschützt werden.

In diesem Zusammenhang wurde auch die zu erwartende Fehlergröße untersucht. Wir haben deshalb eine größere Reihe von Beleganalysen durchgeführt. Ein Teil davon ist in Tabelle II wiedergegeben.

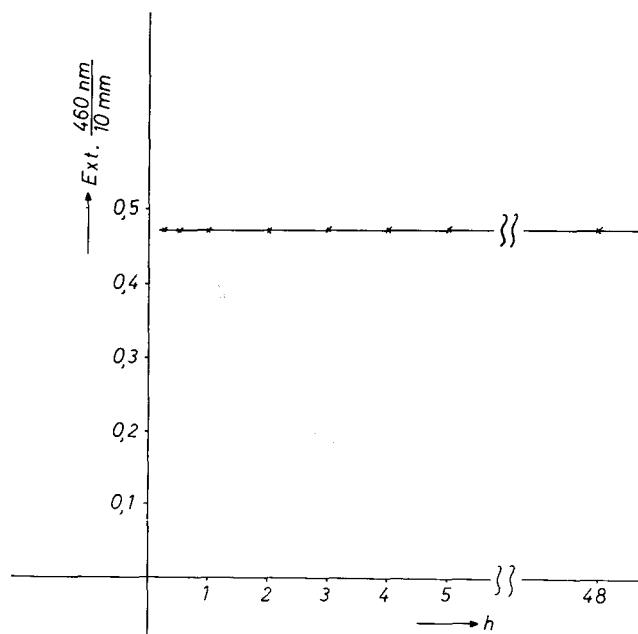


ABBILDUNG 6 Stabilität des Salicylhydroxamsäure-Vanadat-Komplexes in Pentanol.

Abszisse: Zeit in Stunden.

Ordinate: Ext.  $\frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$ 

TABELLE II

Beleganalysen: Bestimmung von Vanadium in reinen Vanadatlösungen

Bewertet man die Resultate von 1000 willkürlich herausgenommenen Vanadiumbestimmungen, ergibt sich ein maximaler Fehler von  $\pm 0,5\%$ .

V gegeben ( $\mu\text{g}$ )	V gefunden ( $\mu\text{g}$ )	Fehler ( $\mu\text{g}$ V)
2	1,9	-0,1
4	4,1	+0,1
12	12,0	0,0
26	26,3	+0,3
45	45,0	0,0
130	129,5	-0,5
360	359,7	-0,3
480	480,0	0,0
560	560,3	+0,3
630	630,3	+0,3
800	800,2	+0,2
890	889,6	-0,4
960	960,1	+0,1
1000	1000,0	0,0

## 8. EINFLUSS VON FREMDIONEN

Vanadatlösungen wurden ohne Zusatz und mit Zusatz von Fremdionen nach der vorliegenden Methode (Kap. 9) analysiert. Die dabei erhaltenen Resultate zeigen einerseits die Störung, die durch Fremdionen zu erwarten sind, sind andererseits so beschaffen, daß sie als Beleganalysen gewertet werden können.

TABELLE III  
Einfluß von Fremdionen

zugesetztes Ion	Ext. $\frac{460}{10}$	verwendetes Salz
V	0,457	$\text{V}_2\text{O}_5$
V	0,455	
V	0,450	
Co	0,445	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Co	0,448	
Co	0,467	
Ni	0,452	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ni	0,457	
Ni	0,446	
Zn	0,466	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Zn	0,449	
Zn	0,446	
Mg	0,456	$\text{Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mg	0,451	
Mg	0,458	
Mo	0,455	$\text{H}_3[\text{P}(\text{MO}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Mo	0,451	
Mo	0,450	
W	0,454	$(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
W	0,458	
W	0,460	
Fe	0,460	$(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
Fe	0,465	
Fe	0,465	
Ca	0,449	$(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
Ca	0,457	
Ca	0,456	
Pb	0,455	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Pb	0,455	
Pb	0,462	
Cu	0,460	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Cu	0,460	
Cu	0,455	
V	0,460	$\text{V}_2\text{O}_5$
V	0,458	
V	0,460	

Es wurde nach Arbeitsvorschrift verfahren und dabei die in Tabelle III wiedergegebenen Ergebnisse erhalten.

Alle Ansätze enthielten jeweils 100  $\mu\text{g}$  V + 100  $\mu\text{g}$  Fremdion.

Wegen der geringen Störanfälligkeit der Bestimmung und der untereinander gut übereinstimmenden Werte können die in der vorhergehenden Tabelle wiedergegebenen Extinktionen auch als Beleganalysen aufgefaßt werden.

## 9. ARBEITSVORSCHRIFT

### a) Reagenzien und Lösungen

1n NaOH

Eisessig p.a.

10 %ige Lösung von Salicylhydroxamsäure p.a. (vgl. Kap. 10) in  
1n NaOH

Pentanol

### b) Arbeitsweise

Zu jedem Ansatz bzw. zu jeder Bestimmungsreihe muß ein Leerwert angesetzt werden, gegen den gemessen wird. Für jeden Ansatz und für jeden Leerwert wird ein 250 ml fassender Meßkolben benötigt. Die zu untersuchende Vanadatlösung (= Ansatz) darf ein Volumen bis zu ca. 200 ml haben, sie muß vor Beginn der Analyse neutralisiert werden (Phenolphthalein). Der Analysengang ist aus folgender Tabelle IV zu entnehmen.

TABELLE IV  
Schematische Darstellung der Arbeitsweise

	Meßwert	Leerwert
neutralisierte Probe	max. 200 ml	—
Wasser	—	ca. 100 ml
Natronlauge	10	10
Eisessig	5	5
Reagenzlösung	3	3

Anschließend wird mit Wasser auf ca. 200 bis 220 ml aufgefüllt, durchgemischt, 20 ml Pentanol zugesetzt und das Volumen auf 250 ml mit Wasser korrigiert. Man verschließt die Meßkolben und schüttelt von Hand kräftig durch. Man öffnet die Meßkolben und läßt ungefähr 10 Min. stehen. Die oben liegende organische Phase wird in Zentrifugenröhren abpipettiert, ca. 10 Min. zentrifugiert und anschließend gegen den Reagenzienleerwert bei

460 nm gemessen. Je nach optischer Dicht he ist eine entsprechende Schichtdicke zu wählen oder die Meßlösung mit Pentanol in definierter Weise zu verdünnen.

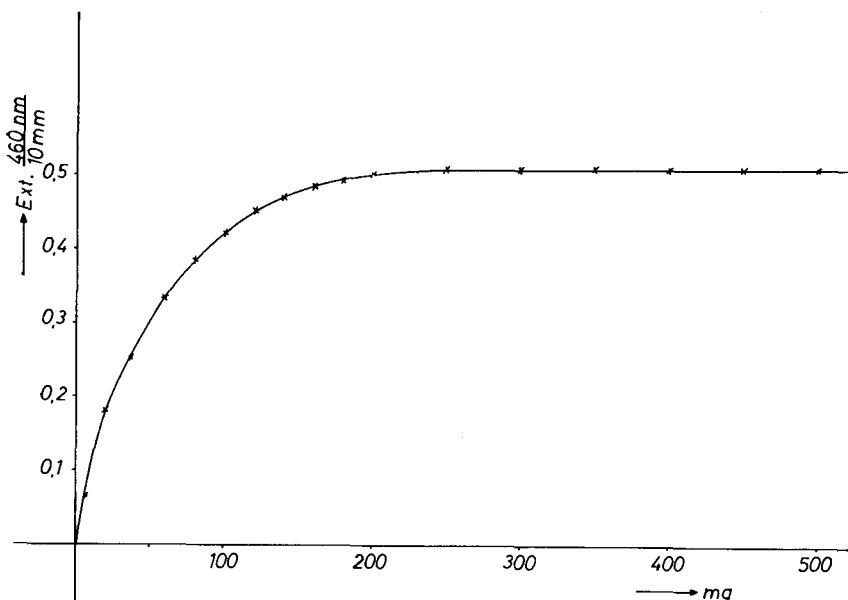


ABBILDUNG 7 Abhängigkeit der Extinktion von der Reagenzmenge.

Abszisse: Salicylhydroxamsäure in mg.

Ordinate: Ext.  $\frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$

### c) Berechnung

Das Resultat kann direkt aus der Extinktion nach folgender Gleichung errechnet werden:

$$\text{Ext. } \frac{460}{10} \times F = V \text{ insgesamt}$$

Der Berechnungsfaktor beträgt  $F = 217$

Wurden bei der photometrischen Messung andere Schichtdicken verwandt oder wurde die Meßlösung verdünnt, muß auf eine 10 mm Schichtdicke entsprechende Extinktion umgerechnet werden.

## 10. APPENDIX

### Die Darstellung und Reinigung von Salicylhydroxamsäure

Reiner Salicylsäuremethylester (mehrfach in Vakuum destilliertes "Wintergrünöl") wird analog der von uns mehrfach beschriebenen Synthese von Hydroxamsäuren<sup>1,2</sup> in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin umgesetzt.

Die von Bhaduri<sup>1</sup> angegebene Synthese scheint wegen der geringen Ausbeuten und vor allem wegen der stets mit anfallenden und die Reaktion störenden Salicylsäure wenig geeignet. Von Salicylsäure freie Produkte werden nach der Synthese von Jeanrenaud<sup>4</sup> aus dem Jahr 1889 erhalten. In Anlehnung daran, stellt man die Hydroxamsäure wie folgt dar:

38 g Salicylsäuremethylester (vorher im Vakuum destilliert), werden in eine kalte Lösung von 12,5 g Ätznatron in 150 ml Wasser eingetragen, wobei das weiße Natriumsalz des Esters ausfällt. Nach Zusatz von 450 ml Wasser röhrt man so lange, bis eine klare, leicht gelbliche Lösung entstanden ist, was etwa 1 Std. dauert. Dann fügt man eine kalte Lösung, die 17,5 g  $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$  und 12,5 g NaOH in 50 ml Wasser enthält, zu und lässt 24 Std. stehen. Alle Operationen können bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, die Temperatur darf aber nicht über 25° steigen, da sonst Verseifung eintreten kann. Nach Ablauf dieser Zeit wird auf ca. pH 1 bis pH 2 gebracht (konzentrierte HCl), 5 bis 10 Min. kräftig gerührt, die rohe Salicylhydroxamsäure abgesaugt und mit kaltem, etwas HCl-enthaltendem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 80 %. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt zwischen 140 und 145°C.

Das bei 100° getrocknete Rohprodukt wird zweimal aus wenig reinem Alkohol umkristallisiert. Man erhält eine Ausbeute von 31 % der Theorie (bezogen auf Salicylsäuremethylester). Der Schmelzpunkt des getrockneten Reinproduktes beträgt 163 bis 165°C.

Sofern man von reinem Salicylsäuremethylester ausgeht und aus Alkohol umkristallisiert, erübrigt sich die spezielle Reinigung mit Trithiokohlsäure.<sup>8,11</sup> Das Spektrum der Salicylhydroxamsäure entspricht den in l.c.<sup>11</sup> gestellten Anforderungen.

### Literatur

1. A. S. Bhaduri, *Z. Anal. Chem.* **151**, 109 (1956).
2. A. S. Bhaduri und P. Ray, *Z. Anal. Chem.* **154**, 103 (1957).
3. A. Franke, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **58**, 454 (1936).
4. A. Jeanrenaud, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 1273 (1889).
5. F. Laran, *C. R. Soc. Biol.* **50**, 221 (1898).
6. R. Lyonnet, *C. R. Soc. Biol.* **51**, 709 (1899).
7. W. Pilz, Unveröffentlichte Arbeiten.

8. E. Gagliardi und W. Pilz, *Z. Anal. Chem.*, **136**, 103, 344 (1952); *Mh. Chem.*, **83**, 54 (1952). W. Pilz, *Mh. Chem.*, **83**, 471, 1291 (1952); **84**, 471 (1953).
9. A. Proescher und W. Seil, *Amer. J. Syph.* 1917, I, Nr. 2.
10. N. A. Talvitie, *Anal. Chem.*, **25**, 604 (1953).
11. W. Pilz, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 789.
12. W. Pilz, *Z. Anal. Chem.*, **162**, 81 (1958). *Z. Anal. Chem.*, **166**, 190 (1959). *Z. Anal. Chem.*, **193**, 338 (1963).
13. W. Pilz, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 614.
14. W. Pilz und I. Johann, *Z. Anal. Chem.*, **210**, 113 (1965).
15. W. Pilz und I. Johann, *Z. Anal. Chem.*, **212**, 410 (1965). W. Pilz, *Mikrochim. Acta*, **1965**, 687.
16. W. Pilz, *Mikrochim. Acta*, **1963**, 279.
17. Documentation of Threshold Limit Values, Copyright 1966 by American Conference of Industrial Hygienists.
18. I. V. Roshchin, *Gig. i Sanit* **11**, 49 (1953).
19. C. E. Lewis, *Arch. Ind. Health*, **19**, 497 (1959).
20. Documentation of MAC in Czechoslovakia, Czechoslovak Committee of MAC, Praha, June 1969.