ETH zürich

ETH Library

Kolorimetrische Bestimmungen von Mineralwasserbestandteilen nebst einem Beitrag über die Zusammensetzung von gefärbten Peroxyden und von Molybdän- und Eisenblau

Doctoral Thesis

Author(s):
Schaeppi, Yvonne

Publication date:
1945

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000183985

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Kolorimetrische Bestimmungen von Mineralwasserbestandteilen

nebst einem Beitrag über die Zusammensetzung von gefärbten Peroxyden und von Molybdän- und Eisenblau

---

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Yvonne Schaeppi
aus Mitlödi (Kt. Glarus)

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

ZÜRICH 1945
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Ich möchte es nicht unterlassen, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. TREADWELL,

für seine rege Anteilnahme und Förderung bei meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen

Leer - Vide - Empty

Inhalt

Seite

Einleitung 9
I. Zur Kolorimetrie des Eisens 14
1. Kolorimetrie der Rhodanfärbung 14
Die Extraktion des Rhodanidkomplexes mit Äther . . . 14
Die Extraktion des Rhodanidkomplexes mit SO_2-Äther . . 16
Die Extraktion des Rhodanidkomplexes mit Amylalkohol . . 16
Über die Struktur des Eisenrhodanidkomplexes 17
2. Andere Methoden der kolorimetrischen Eisenbestimmung . 18
Thioglykolsäure 18
Thiosalycilsäure 21
Thioessigsäure 21
Cystein 21
Natriumsulfhydrat 22
Acetylaceton 22
Natriumazid 22
Brenzkatechin 22
Salycilsäure 22
Sulfosalycilsäure 23
II. Zur Kolorimetrie des Ammoniaks 26
1. Die Abtrennung des Ammoniaks von andern Bestandteilen . 28
2. Kolorimetrische Bestimmung des Nitrats 30
III. Zur Kolorimetrie des Aluminiums 32
Kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin-R 34
Einfluß des Eisengehaltes 35
Einfluß des Mangangehaltes 36
Einfluß des Phosphatgehaltes 36
IV. Zur Kolorimetrie des Mangans 38
1. Formaldoxim 38
2. Nitrosochromotropsäure 38
3. Diphenylaminschwefelsäure 39
4. Tetra-methyl-diamino-diphenyl-methan 39
5. Benzidin 40
6. Oxydation des Mangans zu Permanganat 41
V. Kolorimetrische Versuche zur Konstitutionsbestimmung von Farbkomplexen 44
1. Die Persäuren des Titans, Molybdäns und Niobs . . . 44
2. Turnbullsblau und Berlinerblau 47
VI. Kolorimetrie des Siliciums 50
VII. Zur Konstitution des Molybdänblaus und seiner Anwendung zur kolorimetrischen Bestimmung des Phosphats 51
Zusammenfassung 73

Leer - Vide - Empty

Einleitung

Grundlagen der Kolorimetrie

Die Bedeutung der kolorimetrischen Bestimmungsmethoden für die chemische Analyse ist in einer raschen Entwicklung begriffen. Die Einfachheit und die große Empfindlichkeit dieser Bestimmungsmethoden hat sie zu wichtigen Hilfsmitteln in der technischen Spurenanalyse gemacht. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Kolorimetrie sind bereits in einer Reihe von neueren Monographien zusammengestellt worden. Aus der Reihe dieser Publikationen seien nur die Werke von *H. Freund*[1]), *A. Thiel*[2]), *F. Löwe*[3]), *C. Urbach*[4]), *B. Lange*[5]) und *G. Kortüm*[6]) hier erwähnt.

Die Kolorimetrie oder Farbmessung beruht auf der Schwächung, die ein gegebener Lichtstrahl beim Durchlaufen einer gegebenen Schicht der gefärbten Lösung erfährt.

Über diese Zusammenhänge orientiert das Lambert Beersche Gesetz, das aussagt, daß die Intensitätsabnahme —dI innerhalb eines kleinen Schichtelementes dx proportional der Intensität I des in das Schichtelement einfallenden Lichtes ist. So wird demnach:

$$-\frac{dI}{dx} = \varkappa \cdot I \qquad \text{oder} \qquad -\frac{dI}{I} = \varkappa \cdot x \tag{1}$$

wenn man den Proportionalitätsfaktor mit $\varkappa$ bezeichnet. Durch

---

[1]) Leitfaden der kolorimetrischen Methoden für den Chemiker und Mediziner. Selbstverlag (1928).

[2]) Absolutkolorimetrie (1939).

[3]) Optische Messungen des Chemikers und Mediziners (1933).

[4]) Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse (1937).

[5]) Kolorimetrische Analyse (1941).

[6]) Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr. N. F. 26 (1936); ferner: Kolometrie und Spektralphotometrie (1942).

Integration über die gesamte vom Licht durchlaufene Schichtdicke von 0 bis x ergibt sich:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varkappa \cdot x; \qquad I = I_0 \cdot e^{-\varkappa \cdot x} \tag{2}$$

Io entspricht der Intensität vor, und I der Intensität nach dem Durchlaufen der Schicht. Den Faktor $\varkappa$ nennt man den Extinktionsmodul. Dieser ist nach *Beer* der Konzentration der Farblösung proportional: $\varkappa = k \cdot c$, sodaß die Gleichung nun folgendermaßen lautet:

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot x; \qquad I = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot x} \tag{3}$$

Für den praktischen Gebrauch führt man den dekadischen Logarithmus ein:

$$\log \frac{I_0}{I} = 0{,}4343 \cdot k \cdot c \cdot x = \varepsilon \cdot c \cdot x = E \tag{4}$$

ε ist für gegebene Bedingungen eine konzentrationsunabhängige Stoffkonstante, die Größe $E = \log \frac{Io}{I}$ nennt man die Extinktion. Sie stellt die eigentliche Meßgröße dar.

Das Beer'sche Gesetz ist nur ein Grenzgesetz für sehr verdünnte Lösungen. Bei höherer Konzentration des Farbstoffes und durch die Anwesenheit von viel Fremdionen kann die Elektronenverteilung der absorbierenden Moleküle gestört werden, sodaß eine Änderung in der Lage und Intensität der Adsorptionsbanden eintritt und in diesem Falle den Extinktionskoeffizienten ε nicht als Konstante, sondern als eine Funktion der Konzentration erscheinen läßt. Es muß daher für jede Farblösung, die zu kolorimetrischen Bestimmungen verwendet werden soll, die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes zuvor genau geprüft werden.

Meßprinzipien

In der Vergleichskolorimetrie werden Schichten gleicher Farbstärke hergestellt, wobei die zu messende Lösung mit einer be-

kannten Lösung verglichen wird. Man hat dann nach dem Beerschen Gesetz die Beziehung:

$$x_0 \cdot C_0 = x \cdot C, \qquad \text{woraus} \qquad C = C_0 \frac{x_0}{x} \tag{5}$$

In der Spektralphotometrie wird der Unterschied in der Extinktion zwischen der Farblösung und ihrem Lösungsmittel = Extinktion der Farbsubstanz, für einen gewählten engen Spektralbereich (Farbfilter) mit Hilfe eines Graukeils oder besser einer verstellbaren Blende gemessen und gegen die Konzentration der Farblösung aufgetragen. Hierbei soll eine gerade Linie resultieren nach Gl. 4, mit $\varepsilon \cdot \varkappa$ als Steigmaß, deren Verlängerung durch den Koordinaten-Nullpunkt gehen sollte. Aus einer gemessenen Extinktion kann dann an Hand der graphischen Darstellung gemäß Gl. 4 die gesuchte Konzentration abgelesen werden.

Für beide Prinzipien bestehen zwei Meßmethoden, die visuelle und die lichtelektrische. Es soll hier nur die visuelle Methode beschrieben werden, da alle Messungen dieser Arbeit mit einem visuellen Photometer ausgeführt worden sind.

Das Grundgesetz jeglichen subjektiven Photometrierens besteht darin, daß das Auge nicht in der Lage ist, das Verhältnis verschiedener Helligkeiten anzugeben, sondern lediglich die Gleichheit zweier Helligkeitsempfindungen feststellen kann. Daher sind alle visuellen Meßapparate in der Weise konstruiert, daß die beiden Lichtstrahlen, nach Durchdringen der beiden zu vergleichenden Lösungen, durch ein Prisma in zwei benachbarte Felder im Okular gelenkt werden. Die vom Auge eben noch wahrnehmbare Änderung der Leuchtdichte hängt nun erstens von der Gesamthelligkeit und zweitens von der Wellenlänge des Lichtes ab. Ihr reziproker Wert wird als Kontrastempfindlichkeit des Auges bezeichnet. Nach dem Gesetz von *Weber-Fechner* macht der noch eben wahrnehmbare Helligkeitszuwachs dI immer einen konstanten Bruchteil der vorhandenen Gesamthelligkeit aus, sodaß der eben noch merkbare Helligkeitsunterschied:

$$ds = \text{konst.} \frac{dI}{I} \tag{6}$$

ist.

ds beträgt nach den Messungen von *A. König* und *E. Brodhun*[7]) im Bereich der maximalen Kontrastempfindlichkeit des Auges (von 0,0007—0,140 Stilb = Hefnerkerze/cm²) etwa 1,7 % der Gesamthelligkeit und kann nur in gut konstruierten Apparaten auf die Hälfte, ja sogar auf einen Drittel herabgedrückt werden. Diese Tatsache beschränkt also die Genauigkeit der visuellen Methode auf ca. 1 % für weißes Licht. Bei farbigem Licht variiert dieser Wert mit der Wellenlänge. Die spektrale Empfindlichkeit des Auges ist in Fig. 1 wiedergegeben.

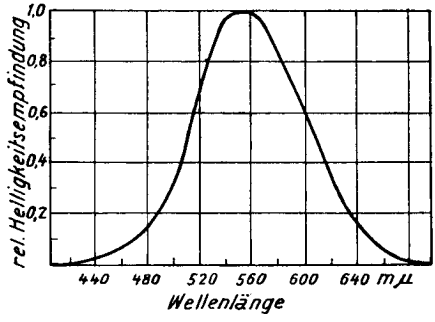


Fig. 1

Die Kurve hat ihr Maximum bei ca. 556 mμ, also bei grün, und sinkt bei 510 bezw. bei 610 mμ schon auf die Hälfte, bei 470 bezw. 650 mμ sogar auf $^1/_{10}$ des Maximalwertes. Deshalb wird man, wenn irgend möglich, versuchen, im gelben bis grünen Spektralgebiet zu messen, sofern die Lösungen in diesem Gebiet genügend absorbieren.

Da das Beer'sche Gesetz nur in bestimmten Grenzen gültig ist, sind zu den kolorimetrischen Bestimmungen stets entsprechende Eichungen erforderlich. Zur Spektralphotometrie stellt man sich mit bekannter Farblösung eine Eichgerade nach Gl. 4 her, um den Gültigkeitsbereich der kolorimetrischen Bestimmung genau zu ermitteln, der für jede Farblösung verschieden ist. Die so gewonnene Eichkurve kann nun zur Auswertung aller unbekannten Lösungen dienen, welche in den Konzentrationsbereich der Eichkurve fallen.

---

[7]) S.-B. Berl. Akad. 1888/89.

Zur Erlangung genauer Werte ist die Anwendung einer möglichst monochromatischen Lichtquelle eine notwendige Voraussetzung. Gewöhnlich wird aus hellem weißem Licht ein geeigneter, möglichst schmaler Wellenbereich herausfiltriert. Das entspricht zwar noch keiner idealen Monochromatisierung, die praktisch kaum zu verwirklichen ist. Der Fehler kann aber erfahrungsgemäß auf ca. 1 % heruntergedrückt werden, was für die Praxis der Analyse genügt.

Die im folgenden beschriebenen kolorimetrischen Bestimmungen wurden alle mit dem Stufenphotometer von Zeiß ausgeführt, in welchem bekanntlich die Extinktion sehr einfach und genau mit Hilfe einer verstellbaren quadratischen Blende gemessen wird.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe mit den beiden Quecksilbersperrfiltern Hg 576 und Hg 436 zur Erzeugung von gelbem und blauem Licht. Zur Erzeugung von grünem und rotem Licht dienten die Filter der L-Serie L_1 und L_2. Die Maximaldurchlässigkeit von L_2 liegt bei 533 Å, die Halbwertsbreite, d. h. der Spektralbereich in Å, innerhalb dessen die Durchlässigkeit des Filters von ihrem Maximalwert beidseitig auf die Hälfte gesunken ist, beträgt 260 Å. Das Filter L_1 zeigt von 600—700 Å seine maximale Durchlässigkeit, die dann gerade unterhalb 600 Å nahezu senkrecht abfällt.

Die Filter der S-Serie waren für unsere Photometerlampe meist zu dunkel.

I. Zur Kolorimetrie des Eisens

1. Die Kolorimetrie der Rhodanfärbung

Die Bestimmung des Eisens mit Rhodanid gilt seit langem als eine der empfindlichsten Methoden. Doch stößt ihre Ausführung auf verschiedene Schwierigkeiten. In wäßriger Lösung muß streng dieselbe Azidität eingehalten werden, da die Extinktion der Lösung sich rasch verändert [1]). So wurde schon bald versucht, die rote Farbe mit einem organischen Lösungsmittel zu extrahieren, um eine bessere Konstanz der Extinktion zu erreichen. Dazu wurde hauptsächlich Äther, SO_2-Äther oder Amylalkohol verwendet [2]). Diese drei Methoden wurden nun ausprobiert zum Vergleich ihrer Leistungsfähigkeit unter sich und mit anderen kolorimetrischen Eisenbestimmungsmethoden.

Die Extraktion des Rhodanidkomplexes mit Äther: Durch Abwägen von reinstem Ferrichlorid und Auflösen in 1/100-n reiner Salzsäure wurden $0{,}1 \cdot 10^{-3}$-m, $0{,}04 \cdot 10^{-3}$-m, $0{,}02 \cdot 10^{-3}$-m, $0{,}0133 \cdot 10^{-3}$-m und $0{,}01 \cdot 10^{-3}$-m Lösungen hergestellt. Je 25 ccm dieser Lösungen wurden in einem Scheidetrichter von 250 ccm mit 3 ccm 33%igem Ammoniumrhodanid versetzt und mit 25 ccm Äther eine Minute gut durchgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht wurde die wäßrige Lösung noch zweimal mit je 25 ccm Äther geschüttelt, dann noch ein- oder zweimal mit je 10 ccm, bis der Äther farblos blieb. Die Ätherauszüge wurden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt vereinigt und mit Äther bis zur Marke aufgefüllt. Hernach wurde sofort die Extinktion im Kolorimeter bestimmt. Für alle diese Messungen der Rhodanidfärbungen wurde eine Küvette von 3 cm und das Grünfilter L_2 verwendet.

---

[1]) *Tompson,* J. chem. **47**, 493 (1885).

[2]) *Tatlock,* J. chem. **6**, 276 (1887); *Ginsberg-Steinhäuser,* Z. anal. Ch. **104**, 385 (1936); *Stokes-Cain,* Am. Soc. **53**, 1212 (1931).

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, liegt der Extinktionswert der $0{,}1 \cdot 10^{-3}$-m Eisenlösung nur dann noch auf der Eichgeraden, wenn der verwendete Äther zuvor mit HCl und Ammonrhodanidlösung geschüttelt worden ist. Reiner Äther entzieht der wäßrigen Lösung HCl und HCNS, wodurch das Verteilungsgleichgewicht gestört wird. Wird aber der Äther zuvor mit den genannten Reagenzien geschüttelt, so folgt die Färbung mit steigender Konzentration bis zu 140 γ in 100 ccm Äther dem Beer'schen Gesetz.

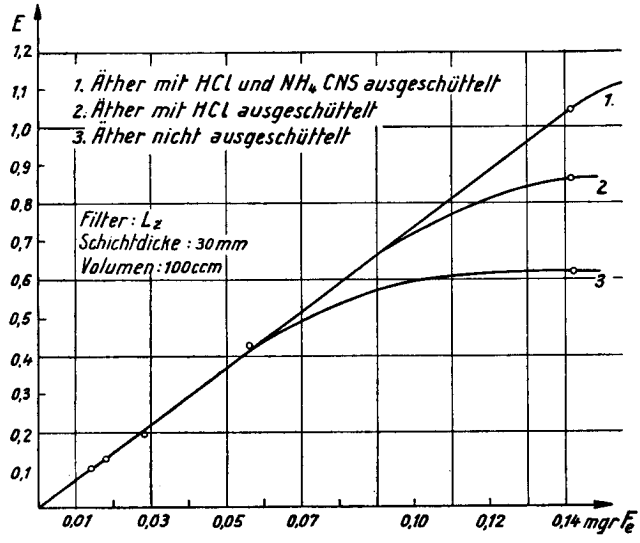


Fig. 2. Ätherauszug des Eisen-Rhodanidkomplexes

Um zu erfahren, wie schnell die rote Färbung vom Wasser in den Äther übergeht, wurde noch ihr Verteilungskoeffizient in den beiden Schichten bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 25 ccm der $0{,}1 \cdot 10^{-3}$-m, der $0{,}04 \cdot 10^{-3}$-m und der $0{,}02 \cdot 10^{-3}$-m Ferrichloridlösung mit 3 ccm 33%igem Ammonrhodanid versetzt und mit 28 ccm Äther eine Minute gut durchgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht wurde diese in einem Meßkolben auf 100 ccm verdünnt und sogleich kolorimetriert. Aus der vorher hergestellten Eichgeraden konnte nun der Wert entnommen werden, der durch dieses einmalige Ausschütteln in die Ätherschicht überge-

gangen war. Es wurde ein mittlerer Verteilungskoeffizient

$$\frac{C\ \text{Äther}}{C\ \text{Wasser}} = 10{,}6 \text{ bei } (NH_4CNS)\ 0{,}47\text{-n und HCl } 0{,}01\text{-n}$$

gefunden. Die Extinktionen blieben nicht konstant und sanken ziemlich schnell ab.

Die Extraktion des Rhodanidkomplexes mit SO_2-Äther: Für die Überprüfung dieser Methode wurde nach den Angaben von *Ginsberg* und *Steinhäuser* [3]) gearbeitet. Zur Herstellung des SO_2-Äthers wurden 100 ccm Äther unter Kühlung durch Einleiten von SO_2 während etwa 20 Minuten gesättigt. Zum Gebrauch wurde dieser Äther 1 : 10 mit gewöhnlichem Äther verdünnt. Damit wurde nun auf die schon bei der Äthermethode beschriebene Weise ebenfalls eine Eichgerade hergestellt. Es erwies sich bei dieser Methode nicht als notwendig, den Äther vorher mit HCl und Rhodanid zu behandeln.

Der Verteilungskoeffizient wurde ebenfalls auf die schon beschriebene Weise bestimmt und noch etwas höher gefunden, nämlich

$$\frac{C\ \text{Äther}}{C\ \text{Wasser}} = 17{,}2 \text{ bei } (NH_4CNS)\ 0{,}47\text{-n und HCl } 0{,}01\text{-n}$$

Ginsberg und *Steinhäuser* [4]) fanden, daß die Färbung sich tagelang nicht verändert. Dieser Befund konnte nicht bestätigt werden. Die Extinktion sank in 7 Stunden auf einen Drittel ihres ursprünglichen Wertes, vermutlich infolge der reduzierenden Wirkung der entstandenen schwefligen Säure.

Zu beiden Methoden kann noch gesagt werden, daß die hohe Flüchtigkeit des Äthers ein genaues Arbeiten erschwert.

Extraktion des Rhodanidkomplexes mit Amylalkohol: Eine besser verwendbare Flüssigkeit zum Ausschütteln des Rhodanidkomplexes fanden *Stokes* und *Cain* [5]) im Amylalkohol. Verluste durch Verdampfen sind bei diesem höher siedenden Alkohol nicht zu befürchten. Es konnte damit ebenfalls eine befriedigende Eichgerade hergestellt werden. Auch hier sind die Färbungen in dem

---

[3]) l. c.
[4]) l. c.
[5]) l. c.

mit Wasser gesättigten Alkohol nicht ganz konstant. Wird aber dem Alkohol nach dem Ausschütteln wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt, so bleibt die Färbung tagelang unverändert, da durch die Trocknung der alkoholischen Lösung die Zersetzung des Ferrikomplexes verhindert wird.

Der Verteilungsquotient wurde auch noch günstiger gefunden, nämlich

$$\frac{C\ \text{Äther}}{C\ \text{Wasser}} = 37 \text{ bei } (NH_4CNS)\ 0{,}47\text{-n und HCl } 0{,}01\text{-n}$$

Der Amylalkohol der Farblösungen läßt sich durch Vakuumdestillation sehr gut regenerieren. Die Amylalkoholmethode ist daher der Äthermethode wegen des günstigeren Verteilungskoeffizienten und der geringeren Flüchtigkeit entschieden überlegen.

Es wurden auch noch die Wirkungen verschiedener Störungsfaktoren im Hinblick auf die Mineralwasseranalyse untersucht. Ammonchlorid in einem 10 000-fachen Überschuß gegenüber dem Eisen störte noch gar nicht, dagegen verursachte Calciumchlorid in 1000-fachem und Alkaliphosphat in 200-fachem Überschuß schon beträchtliche Abweichungen. Natriumfluorid in gleichen Mengen wie Eisen hatte noch keinen Einfluß auf die Färbung.

Über die Struktur des Eisenrhodanidkomplexes: Der Färbung des Eisenrhodanidkomplexes wurden schon verschiedene Formeln zugeschrieben. Von *Stokes* und *Cain* [6]) wurde das ionisierte Salz als farblos angesehen; in späteren Arbeiten von *Schlesinger* und *Van Valkenburg* [7]) wird jedoch die Färbung in wäßriger und ätherischer Lösung auf $Fe[Fe(CNS_6)]$ zurückgeführt. Die letztgenannten Autoren stellten verschiedene Salze vom Typus $Me_3Fe(CNS)_6$ her, untersuchten deren Adsorptionsspektren, sowie auch dasjenige der Eisenrhodanidfärbung. Dabei war das letztere den erstgenannten außerordentlich ähnlich. Ferner ließen sie Eisenrhodanid auskristallisieren und bestimmten mit dem trockenen Salz die Siedepunktserhöhung in Äther und die Gefrierpunktserniedrigung in Benzin. Diese Messungen wiesen ebenfalls auf die Formel $Fe[Fe(CNS_6)]$ hin. Bei der Kataphorese einer

---

[6]) l. c.

[7]) Am. Soc. **53**, 1212 (1931).

Eisenrhodanidlösung konnten sie beobachten, daß die rote Färbung zur Anode und die Ferriionen zur Kathode wanderten.

Ein analoger Versuch wurde von uns in schwach saurer Lösung ausgeführt, wobei wir, wie *Schlesinger* und *Van Valkenburg*[8]) feststellten, daß die rote Färbung zur Anode wanderte.

Diese Befunde wurden von uns noch kolorimetrisch in folgender Weise bestätigt: 0,1-n. Ferrichloridlösung und 0,1-n. Ammonrhodanidlösung wurden im Verhältnis 1 : 9 bis 9 : 1 gemischt und die Extinktionen der jeweiligen Mischungen sofort bestimmt. Trägt man diese in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis auf, so entsteht das Kurvenbild in Fig. 3. Dieses zeigt eindeutig, daß das Maximum der Färbung beim Verhältnis Fe : CNS = 1 : 3 liegt.

2. Andere Methoden der kolorimetrischen Eisenbestimmung

a) Thyoglykolsäure. Die Färbung von Eisen mit Thioglykolsäure wurde schon 1879 von *Andreasch*[9]), die charakteristische Farbreaktion der Sulfhydratverbindung mit Eisen im allgemeinen von *Claesson*[10]) beschrieben.

Fügt man einer verdünnten Ferrisalzlösung ein paar Tropfen Thioglykolsäure zu, so beobachtet man eine schnell vorübergehende blaue Färbung der Flüssigkeit. Versetzt man nun diese mit 2—3 Tropfen konz. Ammoniak, so entsteht eine violettrote intensive Färbung, die sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens eignet. *Andreasch* und *Claesson*[11]) glaubten nun, daß die Farbe von der Bildung des Ferri-Thioglykolat-Komplexes $Fe(SCH_2COONH_4)_3$ herrühre. Sie beobachteten, daß die Farbe nach einiger Zeit verblaßte, aber durch Schütteln mit Luft wieder regeneriert werden konnte (!). Das Verschwinden der Farbe erklärten sie sich durch Oxydation der Thioglykolsäure, welche dann ein farbloses Ferrosalz geben sollte.

Nun wurde aber diese Farbreaktion bei Ferri- und Ferroionen festgestellt. Die rote Farbe rührt von der Reaktion zwischen dem

---

[8]) l. c.
[9]) B. **12**, 1390 (1879).
[10]) B. **14**, 411 (1881).
[11]) l. c.

Ferrosalz und der Thioglykolsäure her. *Edward Lyons*[12]) erklärte diese Reaktion folgendermaßen: Wenn Ferrisalze in größerer Konzentration als 1:10 000 vorhanden sind, gibt das Zufügen von Thioglykolsäure eine vorübergehende blaue Färbung. Ist die Konzentration kleiner, so kann nur ein Schimmer bemerkt werden. Diese Färbung rührt von der Bildung des Ferrithioglykolates $Fe(SCH_2COOH)_3$ her. Dieses wird aber unter Bildung

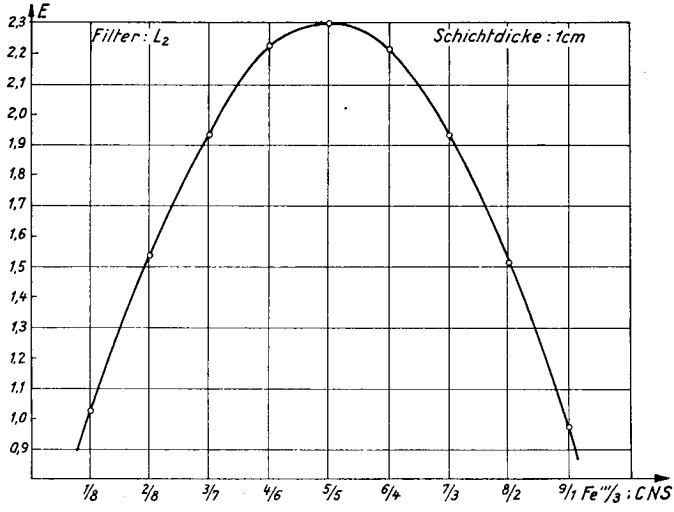


Fig. 3

von Dithioglykolsäure sofort reduziert zu farblosem Ferrothioglykolat, welches aber in alkalischer Lösung das gefärbte komplexe Anion $Fe(SCH_2COO)_2''$ bildet. Die Gegenwart einer oxydierenden Substanz verhindert die Bildung der Farbe. Dies rührt natürlich davon her, daß das Oxydationsmittel die Thioglykolsäure zur Dithioglykolsäure umwandelt, welche weder mit Ferro- noch mit Ferrisalzen eine Färbung gibt. Ihre Bildung ist die Ursache des Verblassens der Farbe, das *Andreasch* und *Claesson*[13]) bemerkten. Die Farbe kann aber nicht durch Schütteln mit Luft regeneriert werden. Im Gegenteil, ist die Farbe einmal verblaßt und alle Thioglykolsäure oxydiert, so kann die Farbe nur

[12]) Am. Soc. **49**, 1916 (1927).
[13]) l. c.

durch Beifügen von mehr Thioglykolsäure wieder erhalten werden. Verwendet man Ferrisalz zur Bildung der roten Farbe und zerstört sie dann wieder durch Ansäuern, so wird mit Rhodanid keine Färbung erhalten. Dies zeigt, daß das Ferrieisen zu Ferroeisen reduziert wurde.

Zur Überprüfung dieser Methode wurden nun Mengen von 1—100 γ Ferrichlorid in Meßkölbchen von 25 ccm gegeben. Die Proben wurden je mit 0,1 ccm Thioglykolsäure und ca. 3 Tropfen konz. Ammoniak versetzt, worauf eine rotviolette Färbung entstand. Mit Wasser wurde auf 25 ccm aufgefüllt und die Lösungen in einer Cuvette von 3 ccm und mit dem Grünfilter L2 kolorimetriert. Die Eichgerade verläuft sehr befriedigend, biegt aber schon bei 90 γ/25 ccm ab.

Die Färbungen bleiben während mehreren Stunden konstant und zeichnen sich auch durch eine sehr große Indifferenz gegenüber den Kationen der leichten Metalle und den Anionen der Sauerstoffsäure aus. Selbst einige Schwermetalle üben nur eine geringe Störwirkung aus. Die Sulfhydratgruppe bildet hier mit dem Eisen einen besonders stabilen Komplex.

Lyons[14]) hat das Verhalten einer sehr großen Anzahl von Anionen und Kationen untersucht und gefunden, daß diese bis zu einem sehr großen Überschuß nicht stören. Sogar Fluor in größeren Mengen hat nur geringen Einfluß. Diese Befunde wurden mit Phosphat, Aluminium und Mangan überprüft und bestätigt. Ebenso wurde gefunden, daß Magnesium nicht im geringsten stört, auf jeden Fall nicht in Mengen, wie sie in Mineralwässern vorkommen. Wie schon erwähnt, haben nur Oxydationsmittel einen gewissen Einfluß. Diese Wirkung kann aber durch Zugabe eines größeren Überschusses an Thioglykolsäure ausgeschaltet werden, da das Oxydationsmittel einfach den ihm äquivalenten Teil der Thioglykolsäure oxydiert.

Alle diese Vorteile samt der viel einfacheren Arbeitsweise geben dieser Methode unbedingt den Vorzug vor den verschiedenen Rhodanidmethoden. Der einzige Nachteil, der aber nicht sehr ins Gewicht fällt, ist, daß sie etwa 2—3 Mal weniger empfindlich ist.

[14]) l. c.

Zur Ermittlung der Konstitution des Eisen-Thioglykolsäurekomplexes hatte dieselbe kolorimetrische Methode, die zur Bestimmung des Eisen-Rhodanidkomplexes diente, keinen Erfolg, da für die Bildung der Farbe, auch wenn man das Eisen als Ferro zugibt, ein Überschuß an Thioglykolsäure vorhanden sein muß. Andernfalls entsteht bei der Ammoniakzugabe eine Fällung von Eisenhydroxyd. Ebenso ließ sich auch die Kataphorese zur Bestimmung des Ionencharakters nicht anwenden. Die Farbe wanderte überhaupt nicht, sondern verschwand einfach nach einiger Zeit.

Da Ferro- und Ferrieisen mit allen Sulfhydratverbindungen eine Farbreaktion gibt, wurden auch noch einige andere bekannte Verbindungen untersucht.

b) Thiosalicylsäure. Da sich Thiosalicylsäure in Wasser sehr schlecht löst, wurde davon eine gesättigte Lösung in verdünntem Alkali hergestellt. Von dieser Lösung wurde je $^1/_2$ ccm zu verschiedenen Mengen Ferrichlorid zugefügt. Dann wurde tropfenweise mit 2,5-prozentigem Ammoniak versetzt, bis der vorher entstandene Niederschlag sich gerade gelöst hatte und eine blaugrüne Färbung eingetreten war. Die Extinktionen wurden in einer Cuvette von 5 cm und mit dem Gelbfilter Hg 576 gemessen. Sie verlaufen in einem Bereich von 10—80 γ/25 ccm gerade. Die Methode ist empfindlich, aber etwas heikel auszuführen.

c) Thioessigsäure. Thioessigsäure zeigt mit Ammoniak eine starke Eigenfärbung, die durch Ferrichloridzusatz nur unwesentlich verstärkt wird. Sie eignet sich also nicht für die kolorimetrische Bestimmung von Eisen.

d) Cystein. Cystein gibt mit Ferrichlorid in ammoniakalischer Lösung eine blauviolette Farbe, die sehr empfindlich ist. Die Farbe verblaßt jedoch sehr schnell, kommt aber beim Durchschütteln mit Luft wieder zurück. Die Lösungen mußten also vor dem Kolorimetrieren gut durchgeschüttelt und dann sofort kolorimetriert werden. Es wurde eine Eichgerade von 10—100 γ/25 ccm erhalten. Die Genauigkeit läßt durch das schnelle Verblassen zu

wünschen übrig. Die Färbungen wurden in einer Cuvette von 5 cm und dem Gelbfilter Hg 576 gemessen.

e) Natriumsulfhydrat. Die grüne Farbe, die dieses Reagens mit Ferrosulfat auf Zusatz von Ammoniak gibt, ist sehr wahrscheinlich eine der empfindlichsten, wenn nicht die empfindlichste. Die mit dem Rotfilter L_1 und der Cuvette von 1 cm gemessenen Extinktionen liegen im Bereich von 5—100 γ/25 ccm auf einer Geraden.

f) Acetylaceton. Dieses Reagens färbt sich in schwach saurer Lösung mit Ferrichlorid rot und die Extinktionen, die in einer 5 cm Cuvette und mit dem Grünfilter L_2 gemessen wurden, ergaben von 300 γ—3 mgr Fe/25 ccm eine befriedigende Eichgerade. Die Methode ist also nicht besonders empfindlich.

g) Natriumazid. Die rote Färbung des Natriumazids mit Eisen ist zur kolorimetrischen Bestimmung ungeeignet. Die Farbkraft ist nicht sehr groß und die Färbungen folgen nicht genau dem Beer'schen Gesetz.

h) Brenzkatechin. Zu verschiedenen kleinen Mengen Ferrichlorid wurden 0,5 ccm 1-prozentige Brenzkatechinlösung und ein Tropfen 2,5-prozentiger Ammoniak zugesetzt. Die entstehende Rotfärbung konnte gut in einer 5 cm Cuvette mit dem Grünfilter L_2 gemessen werden und ergab eine empfindliche Eichgerade im Bereich von 10—100 γ Fe/25 ccm.

Die grüne Farbe, die in saurer Lösung entsteht, ist bedeutend weniger empfindlich, schnell verblassend und deshalb für die kolorimetrische Bestimmung nicht zu empfehlen.

i) Salicylsäure. Zu den verschiedenen Ferrichloridkonzentrationen wurden je 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Salicylsäure zugegeben. Nun fügte man tropfenweise 2,5-prozentiges Ammoniak zu bis zur deutlichen Orangefärbung und darauf 2,5-prozentige HCl bis zum Umschlag auf die Amethystfarbe (p_H = ca. 2). Die Färbungen wurden in einer Cuvette von 5 cm und mit dem Gelbfilter Hg 576 gemessen. Die Extinktionen lagen im Bereich von 10—120 γ/25 ccm auf einer Geraden.

k) Sulfosalicylsäure. Die Methode der kolorimetrischen Bestimmung von Ferrieisen mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung gehört unbedingt zu den besten Methoden, hauptsächlich für das Gebiet der Wasseranalyse. Wie die Thioglykolsäuremethode ist sie, außer auf Oxydations- und Reduktionsmittel, gar nicht empfindlich gegen Fremdionen. Von dem Reagens werden ebenfalls Ferri- und Ferroionen erfaßt. Aber im Gegensatz zur Thioglykolsäure wird vorhandenes Ferroeisen in der ammoniakalischen Lösung sofort durch den Luftsauerstoff zu Ferrieisen oxydiert. Durch Zusatz von Hydrosulfit kann die intensive Gelbfärbung ausgebleicht werden, kommt aber durch Schütteln mit Luft schnell wieder zurück. Die Extinktionen der Färbungen von 1—70 γ/25 ccm, die in einer Cuvette von 5 cm und mit dem Blaufilter Hg 436 gemessen wurden, bilden eine Gerade.

Die in saurer Lösung auftretende Rotfärbung wird nur von Ferrisalz erzeugt. Die Eichgerade, die mit dem Grünfilter L_2 und einer Cuvette von 5 cm aufgenommen wurde, erstreckt sich über einen Bereich von 100 γ — 1,5 mgr/25 ccm; die Farbkraft ist also nicht sehr tief. Doch kann man auf diese Weise, wenn nicht allzu kleine Mengen Eisen vorliegen, Ferri- und Ferroeisen nebeneinander bestimmen, indem man zuerst in saurer Lösung das Ferrieisen und hernach das Gesamteisen mit der Gelbfärbung bestimmt.

Um einen besseren Überblick über die verschiedenen Empfindlichkeiten der Methoden zu haben, seien hier noch die molaren Extinktionskoeffizienten mit den Versuchsbedingungen zur Erzeugung der Färbungen in einer Tabelle zusammengestellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Rhodanidmethode wohl sehr empfindlich, aber etwas umständlich und störungsempfindlich ist. Von den verschiedenen Sulfhydratmethoden ist die Natriumsulfhydratmethode die empfindlichste. Die Thioglykolfärbung ist gegen Fremdionen besonders wenig empfindlich. Auch bei den übrigen Sulfhydratfärbungen ist eine selten geringe Störung durch Fremdionen zu erwarten. Wegen ihrer besonderen Zuverlässigkeit eignet sich die Thioglykolsäure und Sulfosalicylsäure besonders zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens. Für extrem kleine Spuren würde man zu der Rhodanid- oder Sulf-

hydratmethode greifen wegen der hohen Farbempfindlichkeit derselben.

Tabelle.

Meßbereich	Reagens	E mol.[15])	Konz. d. Reagens	Alkalität
1–140 γ / 100 ccm	Rhodanid Ätherauszug	4,952	3 ccm NH_4CNS 33 % ig	schwach sauer
1–140 γ / 100 ccm	Rhodanid SO_2-Ätherauszug	4,873	3 ccm NH_4CNS 33 % ig	schwach sauer
1–140 γ / 100 ccm	Rhodanid Amylalkohol	4,863	3 ccm NH_4CNS 33 % ig	schwach sauer
1– 80 γ / 25 ccm	Thioglykolsäure	4,502	0,1 g	stark alkalisch
10– 80 γ / 25 ccm	Thiosalicylsäure	4,456	0,1 g	stark alkalisch
10–100 γ / 25 ccm	Cystein	4,566	0,1 g	stark alkalisch
5–100 γ / 25 ccm	Natriumsulfhydrat	5,050	0,1 g	stark alkalisch
300 γ – 3 mgr / 25 ccm	Acetylaceton	2,611	3 ccm Lösung 5 % ig	schwach sauer
10–100 γ / 25 ccm	Brenzkatechin (rot)	4,425	0,5 ccm Lösung 1 % ig	schwach alkalisch
10–120 γ / 25 ccm	Salicylsäure	4,382	0,01 g	ca. p_H 2
1– 70 γ / 25 ccm	Sulfosalicylsäure ammoniakal.	4,632	2 ccm Lösung 20 % ig	stark alkalisch
100 γ – 1,5 mgr / 25 ccm	Sulfosalicylsäure sauer	2,712	2 ccm Lösung 20 % ig	schwach sauer

Nachträglich wurden noch die Färbungen des α, α'-Dipyridyls und des o-Phenanthrolins mit Ferro-ion untersucht. Beide Rotfärbungen sind ebenfalls sehr empfindlich und relativ

[15]) Molarer Extinktionskoeffizient = Extinktion bei der Konzentration von 1 Mol im Liter und 1 cm Schichtdicke

$$= \lg\left(\frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{C \cdot d}\right)$$

wenig beeinflußbar durch Fremdionen. Für das Filter L_2 zeigte α, α'-Dipyridyl einen molaren Extinktionskoeffizienten von 4,576, o-Phenanthrolin einen von 4,521 im Bereich von 1—100 γ Fe/25 ccm und bei einer Schichtdicke von 1 cm.

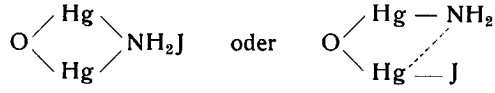
Die maximale Färbung wurde bei einem Verhältnis von

$$Fe^{\cdot\cdot} : \left\{\begin{matrix} \alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl} \\ \text{o-Phenanthrolin} \end{matrix}\right\} = 1:3$$

erhalten.

II. Zur Kolorimetrie des Ammoniaks

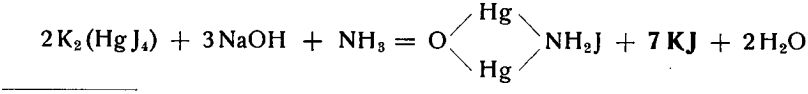
Die bekannteste und wohl auch die empfindlichste Farbreaktion, die das Ammoniumion eingeht, ist diejenige mit Nessler Reagens. Als erster benutzte sie *A. W. Miller*[1]) zum Nachweis des Ammoniaks. Nessler Reagens gibt mit Ammoniumion zuerst eine kolloidal gelöste Fällung, deren Teilchen sich aber schnell vergrößern und zu einer starken braunen Ausflockung führen, deren Konstitution im allgemeinen als



angenommen wird.

In ganz verdünnten Ammoniaklösungen entsteht keine Fällung mehr, sondern nur noch eine Färbung. Diese wurde zur kolorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks verwendet. Es gelingt aber nicht ohne weiteres, wirklich optisch leere Lösungen zu erhalten. Die Klarheit der Flüssigkeit hängt stark vom p_H-Wert der Lösung ab und jeder größere Salzzusatz wirkt stark ausflockend.

E. Geiger[2]) hat die günstigste Alkalität festgestellt, um optisch leere Färbungen zu erhalten. Dies soll bei $p_H = 12$ der Fall sein. Er konstatierte auch, daß es besser ist, das Alkali und das Nessler Reagens gesondert zuzugeben. Deshalb stellte er ein neutrales Nessler Reagens her. Ein Zusatz von Natriumsulfat in einer Konzentration von über 10^{-3}-n. soll nach seinen Erfahrungen schon ausflockende Wirkung haben. Sogar das Kaliumjodid, das bei der Reaktion zwischen Nessler Reagens und Ammoniak nach der Gleichung:



[1]) Z. anal. Ch. 4, 459 (1865).
[2]) Helv. **25**, 1453 (1942).

entsteht, soll zur Ausflockung beitragen. Aus diesem Grunde empfiehlt der oben genannte Autor, das Nessler Reagens in solcher Weise herzustellen, daß ein Überschuß an Merkurijodid vorhanden bleibt, der dann mit dem bei der Reaktion entstehenden Kaliumjodid wieder zu Kaliummerkurijodid reagiert.

Die Vorschrift von *Geiger* habe ich sorgfältig nachgeprüft. Das Nessler Reagens wurde auf folgende Art zubereitet: Man löste 21,57 g Merkurichlorid bei 80 ^{0}C in einer Porzellanschale in 170 ccm, ferner 26,6 g Kaliumjodid in 150 ccm destilliertem Wasser und gab die beiden Lösungen bei der angegebenen Temperatur zusammen. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Flüssigkeit vom ausgeschiedenen leuchtend roten Merkurijodid abgegossen und der Niederschlag 3 Mal mit je 60 ccm kaltem destilliertem Wasser gewaschen. Nun gab man zum Rückstand 23,88 g Kaliumjodid, gelöst in möglichst wenig Wasser, wobei fast alles Merkurijodid in Lösung ging. Der kleine Rückstand wurde abfiltriert, sorgfältig nachgewaschen, das Filtrat in einen Meßkolben von 250 ccm gebracht, zur Marke aufgefüllt und die so entstandene Lösung von Nessler Reagens im Dunkeln aufbewahrt.

Es wurde eine verdünnte Ammonchloridlösung hergestellt, die genau 10 γ im ccm enthielt. Entsprechende Mengen dieser Lösung wurden in Meßkolben von 50 ccm abgefüllt und mit 3 ccm 10prozentiger reinster NaOH versetzt, eine Menge, die, auf 50 ccm aufgefüllt, einem p_H von 12 entspricht. Nachdem die Meßkolben bis auf wenig unter der Marke gefüllt worden waren, setzte man noch 0,2 ccm Nessler Reagens zu, worauf dann vollständig bis zur Marke aufgefüllt wurde. *Geiger* hat für seine Messungen immer bei derselben niedrigen Temperatur gearbeitet. Mit ihm übereinstimmend wurde festgestellt, daß die Extinktionen tatsächlich von der Temperatur abhängig sind. Um aber keinen komplizierten Kältethermostaten bauen zu müssen, versuchte ich es mit fließendem Leitungswasser, das gewöhnlich eine Temperatur von 12—13 ^{0}C besitzt. Damit wurde von 5—100 γ eine gut reproduzierbare Eichgerade erzielt. Es ist aber notwendig, die zu kolorimetrierende Flüssigkeit vor der Zugabe von Nessler Reagens zu kühlen, erst dann das Reagens zuzugeben und die Kolben wieder

ins fließende Wasser zu stellen. Nach zirka einer halben Stunde konnten die Färbungen gemessen werden. Die Extinktionen erreichten nach ca. 15 Minuten das Maximum und blieben dann mehr als 2 Stunden konstant.

Zum Kolorimetrieren wurde eine Vergleichslösung hergestellt, in der alle Zugaben enthalten waren außer der Ammonchloridlösung. Diese blieb auch bei Zugabe von Nessler Reagens stets farblos, eine Bestätigung dafür, daß die verwendeten Reagenzien ammoniakfrei waren.

Die Empfindlichkeit der Färbung von Ammoniak mit Nessler Reagens ist sehr hoch und läßt sich mit der Farbkraft von Ferrirhodanid-Färbungen vergleichen. Der molare Extinktionskoeffizient für das Filter beträgt nach meinen Bestimmungen: 4,482.

1. Die Abtrennung des Ammoniaks von anderen Bestandteilen

Für das Problem der Ammoniakbestimmung in Mineralwässern scheint diese Methode sehr geeignet zu sein. Nur ist es unbedingt nötig, das Ammoniak aus dem Wasser vorher durch Destillation abzutrennen, da die übrigen Ionen die Färbung ausflocken würden. Die bei der bekannten Kjehldal-Destillation mit überdestillierende Wassermenge ist aber so groß, daß die Ammoniakkonzentration im Destillat zu klein würde. Deshalb wurde die Extraktion im zirkulierenden Luftstrom versucht. Verschiedene Apparaturen wurden geprüft und schlußendlich die auf Fig. 4 gezeichnete als am einfachsten und zweckdienlichsten gefunden.

In den Kolben A, der mit einem Ölbad auf ca. 100 ^{0} C geheizt wird, brachte man die Ammoniaklösung. Auf dem Kolben befindet sich ein Kühler und darüber ein Tropfenfänger, die den Übergang von Flüssigkeit in das Adsorptionsgefäß verhindern. Das Adsorptionsgefäß B besteht aus einem einfachen Saugrohr. Das Einleitungsrohr ist am untern Ende stark verengt, damit eine bessere Adsorption erreicht wird. Hinter dem Adsorptionsgefäß befindet sich noch ein Dreiweghahn, um den Druck in der gesamten geschlossenen Apparatur, der beim Aufheizen der Flüs-

sigkeit im Kolben A auf 100 °C entsteht, zu entspannen. Ist einmal aufgeheizt und der Druck ausgeglichen, so wird aus dem Einfüllröhrchen D 5 ccm 10prozentige ammoniakfreie Natronlauge zufließen gelassen und das freigesetzte NH_3 mit Hilfe der Umlaufpumpe aus dem Kolben A in das Adsorptionsgefäß B gebracht, welches mit ganz verdünnter Schwefelsäure beschickt worden ist.

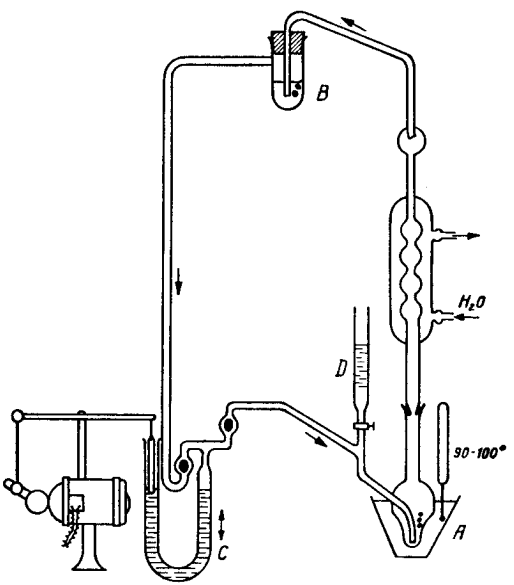


Fig. 4. Destillations-Apparatur

Die Umlaufpumpe besteht aus einem U-Rohr, gefüllt mit Quecksilber. Durch einen Kolben (Reagenzglas mit Quecksilber gefüllt), der über einen Hebelarm mit einem Elektromotor verbunden ist, wird das als Kolben dienende Quecksilber des U-Rohres hinauf- und hinunterbewegt. Die Zirkulation wird durch zwei auf der andern Seite des U-Rohres sitzende Glaskugelventile geregelt.

Um die Leistungsfähigkeit der Zirkulationseinrichtung zu prüfen, wurden nun dieselben Mengen von 1—100 γ Ammonium in der beschriebenen Zirkulationsapparatur im Kolben A alkalisch ausgetrieben und im Adsorptionsgefäß B in 10 ccm 1/1000-m.

Schwefelsäure aufgefangen. Da die Konzentration beim Kolorimetrieren noch 5 Mal verdünnt wird, liegt sie erheblich unter der von Geiger bestimmten Grenze der Ausflockungsmöglichkeit und doch reicht sie aus, um im Maximum 200 γ Ammonium zu absorbieren.

Es zeigte sich, daß $^3/_4$ Stunden Zirkulationszeit bei 100 ^{0} C vollauf genügten, um auch 100 γ Ammonium vollständig auszutreiben. Zur bessern Adsorption in der Schwefelsäure wurde diese äußerlich mit Eiswasser gekühlt. Nach vollendeter Zirkulation wurden die Proben auf dieselbe Weise behandelt wie die Ammonchloridlösung. Es konnte ebenfalls eine sehr gute Eichgerade von 1—90 γ erhalten werden, die mit dem Blaufilter Hg 436 und einer Cuvette von 5 cm gemessen wurde.

Auf diese Art kann das Ammonium in Mineralwässern außerordentlich einfach und schnell bestimmt werden. Die Empfindlichkeit der Methode ist ein weiterer Vorteil (1 γ in 50 ccm kann noch gut bestimmt werden), der es erlaubt, für die Analysen mit einem Minimum an Wasser auszukommen.

2. Kolorimetrische Bestimmung des Nitrats

Die oben beschriebene Methode kann mit einer kleinen Abänderung auch zu einer einfachen Bestimmung des Nitrats gebraucht werden.

Nitrat kann durch Devarda'sche Legierung in alkalischer Lösung ebenfalls in Ammonium umgewandelt werden. Devarda'sche Legierung (50 % Kupfer, 45 % Aluminium und 5 % Zink) entwickelt als grobes Pulver in alkalischen Lösungen stürmisch nascierenden Wasserstoff, der das Nitrat rasch und vollständig zu Ammonium reduziert.

Das aus dem Nitrat entstandene Ammonium kann natürlich auf dieselbe Weise bestimmt werden, wie es unter der Kolorimetrie des Ammoniums beschrieben wurde. So wurde der Versuch gemacht, Nitratmengen von 1—300 γ/50 ccm zu bestimmen, indem man der alkalischen Nitratlösung im Kolben A durch das Einfüllrohr D eine Suspension von ca. 50 mg Devarda'scher Legierung in Wasser zufließen ließ. Der durch die Wasserstoff-

entwicklung entstehende Überdruck wurde durch ein Quecksilberausgleichsgefäß aufgenommen. Die Adsorption in eisgekühlter Schwefelsäure ist aber derart gut, daß auch schnell der Dreiweghahn geöffnet werden kann, um den Überdruck entweichen zu lassen, ohne daß meßbare Verluste zu befürchten sind. Die Eichgerade, die für die Nitratwerte erhalten wurde, deckte sich mit derjenigen von den entsprechenden Ammoniumwerten.

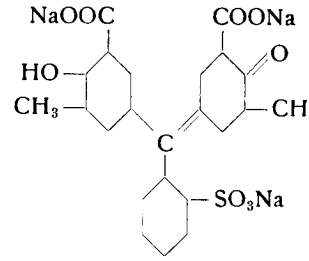
Auch Mischungen von Ammonium- und Nitratwerten konnten auf diese Weise bestimmt werden. Zuerst wurde das Ammonium auf die beschriebene Art ausgetrieben, dann die Schwefelsäurevorlage gewechselt, dem Zersetzungskolben Devarda'sche Legierung zugesetzt und das aus dem Nitrat gebildete Ammonium ebenfalls herauszirkuliert. Die beiden Vorlagen wurden je in einen 50 ccm Meßkolben gespült und kolorimetriert. Untersuchungen solcher Mischungen gaben einwandfreie Resultate.

Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf die Mineralwasseranalyse, wo ja derselbe Fall vorliegt. Mit dieser Methode zur Bestimmung von Nitrat sind die andern kolorimetrischen Bestimmungen, die meistens auf einer Oxydationsfärbung beruhen und mit jedem Oxydationsmittel dieselbe Färbung erzeugen, entschieden übertroffen, trotzdem die Meßgenauigkeit um einen Drittel kleiner ist als bei der Ammonium-Bestimmung, da gewichtsmäßig 1 NH_4 3,45 NO_3 entspricht. Dafür ist aber eine bessere Abtrennungsmöglichkeit und damit eine höhere Spezifität erreicht.

III. Zur Kolorimetrie des Aluminiums

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Aluminiums benötigt man Komplexe mit organischen Farbstoffen. Versuche mit Alizarin S, Alizarinrot PS, Morin, Hämatoxylin, Alizaringelb GG, Alizaringelb R und anderen mehr ergaben aber keine befriedigenden Resultate.

Zahlreiche Arbeiten existieren hingegen über die Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R, dem Natriumsalz der Dimethylsulfo-oxyfuchsondicarbonsäure folgender Konstitition:



T. Millner [1]) und *T. Millner* und *Kunos* [2]) untersuchten den Chemismus der Farblackbildung, seine Abhängigkeit vom p_H der Lösung, von der Menge des zugegebenen Farbstoffes, der Alterung des Lackes beim Stehen. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die Reaktion des Eriochromcyanins mit Aluminiumsalzen sehr empfindlich ist und auch eine starke Anfälligkeit gegen Fremdionen zeigt. Genaue Angaben über die Mengen der störenden Kationen werden nicht gegeben.

Genaue Arbeitsvorschriften für die Bestimmung geben *F. Alten, H. Weiland* und *H. Knippenberger* [3]). Auch diese Autoren

---

[1]) Z. anal. Ch. **113**, 83 (1938).
[2]) Z. anal. Ch. **113**, 102 (1938).
[3]) Z. anal. Ch. **96**, 91 (1937).

betonen die starke Anfälligkeit der Reaktion gegen Fremdionen. Es erscheint also erforderlich, das Aluminium zur Bestimmung zu isolieren. Die genannten Autoren empfehlen, die zu untersuchende Lösung mit Lithiumchlorid und Natronlauge zu kochen; dabei fallen Eisen, Chrom und Mangan quantitativ als Hdroxyde, Phosphate als Lithiumphosphat. Das Aluminium bleibt fast quantitativ in Lösung als Aluminat. In Lösung bleibende geringe Mengen von Calcium, Magnesium und Lithiumphosphat stören die Aluminiumbestimmung nicht mehr. Empfehlenswert sei es, in Quarzgefäßen zu arbeiten. Die Vergleichslösung wird genau gleich behandelt. Da bei Gegenwart von nur kleinen Mengen Phosphaten das Lithiumphosphat schlecht ausfällt, geben die Autoren von Anfang an eine größere Menge Phosphorsäure zu.

F. Alten, B. Wandrowsky und *E. Hille*[4]) gehen ähnlich vor, indem sie die Lösung nach Zugabe von Monokaliumphosphat mit Natronlauge kochen und so die Kationen als Hydroxyde und Phosphate ausfällen. Die überschüssige Phosphorsäure wird durch Zugabe von Lithiumchlorid abgeschieden. Bei dieser Operation entsteht aber ein schleimiger Niederschlag, der beträchtliche Mengen von Aluminium absorbiert und dadurch erhebliche Fehler verursacht. Versuche, die Kationen als grobkristalline Niederschläge abzuscheiden, blieben erfolglos. Auch bei der Ausfällung des Calciums als Oxalat wurden erhebliche Mengen von Aluminium vom Niederschlag adsorbiert.

Das nachfolgend kurz skizzierte Verfahren soll sich hingegen bewährt haben: Ruft man in der Aluminiumlösung eine Ausfällung von Ammoniumuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ hervor, so wird hierbei das gesamte Aluminium angelagert. Bei den Erdalkalien ist dies nur in geringem Maße der Fall. Der Niederschlag wird abgetrennt, gelöst und vom Eisen, Mangan und Phosphat befreit. Das Phosphat wird mit der bekannten Lorenz'schen Ammonmolybdatlösung ausgefällt[5]). Die Autoren untersuchten den Einfluß von Eisen und Mangan auf die Bestimmung, aber leider nur in Mengen von 5 mg.

---

[4]) Z. anal. Ch. 48, 237 (1937).

[5]) *Koenig,* Die Untersuchung landwirtschaftlicher und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe. Bd. I, S. 875.

W. Koch [6]) beschreibt eine Apparatur zur elektrolytischen Abtrennung von Fremdkationen und der Phosphate mit einer Quecksilberkathode.

Die erwähnten Abtrennungsmethoden sind aber noch zu kompliziert und daher nicht befriedigend. Im folgenden soll der Einfluß von störenden Ionen bei der Kolorimetrie des Aluminiums unter spezieller Berücksichtigung der Mineralwasseranalyse behandelt werden.

Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R

Zur Kolorimetrie von reinen Aluminiumlösungen wurde eine schwach salzsaure Lösung von Aluminiumchlorid zubereitet, die genau 10 γ Aluminium im ccm enthielt. Für die Aufnahme der Eichgerade wurde nach den genauen Angaben von *T. Millner* und *Kunos* [7]) gearbeitet.

Als Reagenzien wurden verwendet: 0,1-prozentige wäßrige Lösung von Eriochromcyanin R, die nach ihrer Herstellung mindestens 4 Tage im Dunkeln gestanden hat, 2-n. Natronlauge aus reinsten Merk NaOH-Pillen, Pufferlösung von $p_H = 5{,}4$, enthaltend 14,2 g Natriumacetat und 1,74 g Eisessig Ciba/Liter, 0,2-n. Essigsäure aus Ciba-Eisessig.

Mengen von 2—20 γ Aluminium wurden in Meßkolben von 50 ccm gebracht und mit 1,5 ccm Eriochromcyaninlösung versetzt. Dann wurde aus einer Bürette sorgfältig soviel NaOH zugegeben, bis die Farbe nach rotviolett umschlug und noch 1 Tropfen im Überschuß. Es wurde festgestellt, daß es sehr wichtig ist, die Aluminiumlösungen, sobald man sie mit Eriochromcyaninlösung versetzt hat, sofort mit NaOH auf violett zu titrieren. Ich machte nämlich die Erfahrung, daß ein längeres Stehenlassen der mit Lack versetzten schwach HCl-sauren Aluminiumlösung zur Entwicklung eines etwas tieferen Farbtons bei der Kolorimetrierung Anlaß gab, indem offenbar Spuren von kolloidaler Tonerde beim längeren Stehen mit der Säure in Lösung gebracht werden. Um in einer Versuchsreihe vergleichbare Resultate zu erhalten, müssen

[6]) Techn. Mitteilungen Krupp, Forschungsberichte **1938**, S. 43.
[7]) l. c.

daher die einzelnen Zusätze auch in zeitlich gleichen Abständen beigefügt werden.

Bei der Neutralisation mit NaOH ist genau auf den rotvioletten Umschlag zu titrieren, damit der vorgeschriebene p_H-Wert für die Kolorimetrierung genau eingehalten wird.

Die nun rotviolett gefärbte Lösung titrierte ich mit 0,2-n. Essigsäure auf einen goldgelben Farbton. Endlich wurden noch 15 ccm Acetatpuffer zur Konstanthaltung des p_H zugefügt und die Kölbchen bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Proben mußten mindestens 20 Stunden stehen gelassen werden, bis das Farbmaximum erreicht und die Extinktion konstant geworden war. Darauf wurde sie in einer Cuvette von 2 cm und dem Grünfilter L_2 gemessen. Die Extinktionswerte bildeten von 2—20 γ Al/50 ccm eine Gerade.

Als Vergleichslösung kann der Lack mit den beschriebenen Zutaten ohne Aluminiumlösung dienen, oder auch Wasser, wobei man die Extinktion der Vergleichslösung ebenfalls gegen Wasser messen und diese dann von den Extinktionen der Eichgeraden abziehen kann.

Die Farbkraft dieser Komplexverbindung ist außerordentlich groß. Sie zeigt einen molaren Extinktionskoeffizienten von: 5,589.

Wie zu erwarten, ist der beschriebene Aluminium-Farblack recht empfindlich gegen Fremdionen, sodaß das Aluminium für genaue Bestimmungen meist vorher abgetrennt werden muß.

Für die bei der Mineralwasseranalyse in Betracht kommenden Fremdionen: $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, HPO_4'' wurde der störende Effekt bestimmt.

Einfluß des Eisengehaltes: Um den Einfluß des Eisengehaltes der Lösung auf die Aluminiumbestimmung zu prüfen, wurden Lösungen, die je 10 γ Aluminium/50 ccm enthielten, mit steigenden Eisenmengen versehen und in der beschriebenen Weise kolorimetriert:

γ Al	γ Fe	γ Al gef.	Fehler in %
10	20	8,8	12
	30	5,7	43
	50	8,7	13
	80	6,2	38
	100	4,5	55
	200	3,3	67

Es zeigte sich, daß schon die dreifache Menge an Eisen die Bestimmung des Aluminiums störte. Ist mehr Eisen vorhanden, so muß es unbedingt entfernt werden.

Einfluß des Mangangehaltes: Die Störung der Aluminiumbestimmung durch Mangansalze wurde durch Zugabe von steigenden Mengen einer Manganchlorüberlösung geprüft:

γ Al	γ Mn	γ Al gef.	Fehler in %
10	1	9,0	10
	5	9,5	5
	10	9,6	4
	20	9,0	10
10	30	9,5	5
	40	9,0	10
	50	9,6	4
	60	6,4	36
	70	7,8	22
	80	6,5	35
	100	7,2	28
	200	5,8	42

Das Mangan fängt an, stark zu stören, sowie seine Menge 5 mal größer ist als die Aluminiummenge.

Einfluß des Phosphatgehaltes der Lösung: Wie in den vorhergehenden Versuchen, wurden Standardproben von 10 γ Aluminium in 50 ccm Lösung verwendet und mit steigenden Mengen einer Lösung von Mononatriumphosphat versetzt.

γ Al	γ P_2O_5	γ Al gef.	Fehler in %
10	1	9,7	3
	3	9,0	10
	5	9,5	5
	10	8,8	12
	20	8,9	11
	30	11,2	12
	50	8,7	13
	60	3,8	62
	70	4,4	56
	100	4,0	60

Wie man sieht, beginnt die Störung von P_2O_5 schon bei äquivalenten Mengen mit dem vorhandenen Aluminium. Vom 5-fachen Überschuß an wird die Bestimmung des Aluminiums unbrauchbar.

Nach Versuchen von Frl. *A. Meyer* im hiesigen Laboratorium gelingt die Abtrennung von Mangan und Eisen leicht durch Laugefällung und die Trennung von Phosphorsäure durch Adsorption mit Metazinnsäure.

Zur Isolierung des Aluminiums aus Mineralwässern wurde nach längeren Versuchen folgende Methode für die beste gehalten:

1—2 Liter des salzsauren Mineralwassers wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand gut mit ca. 20 ccm Alkohol digeriert. Damit sollte erreicht werden, daß der größte Teil der übrigen Salze zurückblieb und nur die Spurenelemente und Eisen in Lösung gingen. Der alkoholische Auszug wurde eingedampft und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Diese Lösung wurde mit ein paar Tropfen Bromwasser zur Oxydation des Mangans versetzt. Dann wurde Ammoniak aufgeblasen bis ca. p_H 7, worauf Eisen, Aluminium, Phosphorsäure, Mangan und Spuren von Kieselsäure gefällt wurden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und ein- bis zweimal mit HCl zur Trockne verdampft, um eventuell vorhandene Kieselsäure auszuscheiden. Nun wurde wieder in heißer verdünnter Salzsäure aufgenommen und diese Lösung in ca. 10 ccm 1-n. NaOH gegossen, wiederum etwas Bromwasser zugefügt, einige Minuten gekocht und der Niederschlag, der aus dem gesamten Eisen und Mangan besteht, abfiltriert. Im Filtrat befindet sich Aluminium und Phosphorsäure. Bei Mineralwässern ist nun häufig P_2O_5 weniger als das fünffache des vorhandenen Aluminiums. In diesem Falle kann das Aluminium noch direkt kolorimetriert werden. Bei größeren Gehalten an Phosphorsäure muß diese zuvor entfernt werden.

Benützt man bei der Kolorimetrie des Aluminiums statt dem oben erwähnten Acetatpuffer von p_H 5,4 einen solchen von 3,8 [8]), so wird dadurch die Empfindlichkeit des Farblacks gegen PO_4 bedeutend vermindert, sodaß nun die Bestimmung des Aluminiums auch noch bei 50-fachem Überschuß an P_2O_5 möglich ist.

Die Extinktionsgerade entspricht dann der Gleichung:

$$p_H = 3{,}8 \qquad E = 0{,}0406 \cdot c + 0{,}03 \text{ (c von } 1\text{—}20\gamma/50\,\text{ccm)}$$

In der alkalischeren Lösung verläuft die Extinktionskurve dagegen etwas steiler:

$$p_H = 5{,}4 \qquad E = 0{,}065 \cdot c + 0{,}04 \text{ (c von } 1\text{—}20\gamma/50\,\text{ccm)}$$

---

[8]) *F. Richter,* Z. anal. Ch. **126**, 426—452 (1944); **127**, 113—139 (1944).

IV. Zur Kolorimetrie des Mangans

Für den kolorimetrischen Nachweis des Mangans sind in der Literatur eine große Anzahl Farbreaktionen vorgeschlagen worden. Im folgenden sollen die wichtigsten für die kolorimetrische Bestimmung des Mangans geprüft werden.

1. Formaldoxim

Das Formaldoximreagens[1]) wurde folgendermaßen hergestellt: 7 g Hydroxylaminchlorid wurden mit 3 g Oxymethylen in 15 ccm Wasser langsam zum Sieden erhitzt und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Mangan(2)salz, in Mengen von 10—100 γ Mn, wurde in einem Meßkolben von 50 ccm mit 0,1 ccm Reagens und 0,2 ccm NaOH 10-n. versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die entstandene orangerote Farbe wurde während 2 Stunden immer intensiver und blieb hernach tagelang konstant. Es konnte eine befriedigende Eichgerade erhalten werden. Die Extinktionen wurden mit einer 5 cm Cuvette und dem Blaufilter Hg 436 gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient berechnet sich zu 4,436.

Eisen erzeugt auch eine rotviolette Färbung, die, wenn Eisen neben Mangan vorhanden ist, in Rechnung gezogen werden muß. Es wird vorgeschlagen, die Konzentration des Eisens zu bestimmen und dieselbe der Vergleichslösung zuzufügen. Es wäre aber bestimmt vorzuziehen, in diesem Falle das Mangan durch Ammoniaktrennung zu isolieren.

2. Nitrosochromotropsäure

Diese Säure wurde von *C. Brenner*[2]) zur kolorimetrischen Bestimmung von Kobalt verwendet. Es wurde nun versucht, ob

---

[1]) *Dénigès,* C. r. **194**, 895; Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux **70**, 101 (1932).

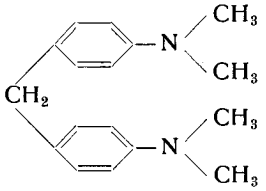
[2]) Diss. E. T. H. Zürich (1920); Helv. **3**, 90 (1920).

sie sich auch für die kolorimetrische Bestimmung des Mangans eignen würde. Das Resultat war aber eindeutig negativ. Die Färbungen von 10—100 γ Mangan mit Nitrosochromotropsäure waren alle gleich in der Stärke, und auch mit höheren Konzentrationen konnte keine Eichgerade erhalten werden.

3. Diphenylaminschwefelsäure

Es wurde die Erfahrung gemacht, daß die Färbungen mit Mn(7) schnell verblassen und nicht zu stabilisieren sind.

4. Tetra-methyl-diamino-diphenyl-methan



Das Reagens, das von *L. Forman* [3]) und *R. G. Harry* [4]) empfohlen wird, wurde nach *Beilstein* [5]) folgendermaßen hergestellt:

16 Teile Dimethylanilin wurden mit 6 Teilen 40-prozentiger Formaldehydlösung und 20 Teilen 25-prozentiger Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt und das Tetramethyl-diamino-diphenyl-methan durch Ammoniakzugabe ausgeschieden, abfiltriert und aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Das Reagens wurde in Chloroformlösung verwendet, in welchem es eine praktisch farblose Lösung bildet [6]). Es reagiert auf Mn(7) außerordentlich empfindlich, sodaß bei einer Konzentration von 0,1 γ Mn/50 ccm noch eine schwache Färbung beobachtet werden konnte. Die Färbung verblaßte aber in einer halben Stunde vollständig. Wenn aber die Manganlösung vor der Zugabe des

---

[3]) J. Am. Water Works Assoc. **21**, 1212—7 (1929).

[4]) Chem. u. Industry **50**, 796 (1931).

[5]) Beilstein **13**, 239.

[6]) Eleganter gelingt die Darstellung bei Zugabe einer kleinen Menge Sulfanilsäure nach H. E. Fierz: *Grundlegende Operationen der Farbenchemie.*

Reagens mit 1 ccm gesättigter Kaliumperjodatlösung versetzt worden war, so konnte sie etwas stabilisiert werden, aber nicht vollständig. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Farbabnahme im alkalischen Gebiet schneller erfolgte als im sauren Gebiet. Im sauren Gebiet wird aber die Gesamtempfindlichkeit etwas kleiner. Auch die Anwendung eines Acetatpuffers hatte keinen Erfolg. Die Farbe wechselte von leuchtend blau nach grün, dann gelb und schließlich verblaßte sie ganz.

Eine einigermaßen befriedigende Eichgerade konnte in Lösungen erhalten werden, denen 1 ccm 2-n. Essigsäure auf 50 ccm zugesetzt wurden. Die Abnahme des Extinktionswertes der Geraden in 1½ Stunden betrug im Mittel nur ca. 6 %. Den verschiedenen Mengen von Mn(7) von 0,1—2 γ wurden folgende Zusätze beigefügt:

1 ccm 2-n. Essigsäure
1 ccm ges. Kaliumperjodatlösung
4 Tropfen der 1-prozentigen Lösung des Reagens in Chloroform.

Dann wurde zur Marke aufgefüllt und die Extinktionen nach 1½ Stunden mit dem Gelbfilter Hg 576 und einer Cuvette von 5 cm gemessen. Der größere Teil der Extinktionswerte ergab eine befriedigende Gerade, die andern zeigten dagegen erhebliche Abweichungen. Im Mittel wurde ein molarer Extinktionskoeffizient von 6,660 beobachtet. Die Farbkraft der Reaktion ist also sehr beträchtlich.

5. Benzidin

Benzidin kann durch die höheren Wertigkeitsstufen des Mangans in saurer Lösung zu einem blauen Farbstoff oxydiert werden. Diese Farbreaktion ist jedoch nicht spezifisch, sondern wird auch mit zahlreichen andern Oxydationsmitteln erhalten.

Nur bei Anwendung eines Puffers können einigermaßen konstante Farbtöne erzielt werden, die jedoch nur wenig beständig sind.

Zur Aufnahme einer Eichgeraden der blauen Färbungen von Benzidin wurden Mengen von 1—20 γ Mn(7) in Meßkolben

von 50 ccm gebracht. Sie wurden mit je 10 ccm einer wäßrigen Benzidinchlorhydratlösung versetzt, was einer Menge von 690 γ Benzidin entspricht. Dazu wurden 5 ccm einer Acetatpufferlösung gegeben, die in 200 ccm 16 g Natriumacetat und 10 g Eisessig enthielt, was einem p_H von 4,6 entspricht. Nun wurden die Kolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt und nach genau 30 Minuten mit dem Gelbfilter HG 576 und einer Cuvette von 5 cm gemessen. Der mittlere molare Extinktionskoeffizient betrug 5,240.

Gelegentlich wurden stark aus der Extinktionsgeraden herausfallende Einzelwerte beobachtet. Die Färbungen, die mit Essigsäure, anstatt mit saurem Acetatpuffer hergestellt worden waren, konnten gar nicht kolorimetriert werden, da ihre Extinktion rascher abnahm.

Wird frisch gefälltes Mangandioxydhydrat in schwach alkalischer Lösung mit Benzidin versetzt, so wird dieses zu einem gelbgrünen Farbstoff oxydiert, welcher etwas beständiger ist als die in saurer Lösung entstehende Blaufärbung.

Mengen von 1—20 γ Mn(2) wurden mit 2 Tropfen 30-prozentigem H_2O_2 und 0,2 ccm NaOH 1/10-n. 20 Minuten auf einem Ölbad von 130—135 ^{0}C gekocht und nachher abkühlen gelassen. Dann wurden 2 ccm Benzidinlösung (ca. 2 mg Benzidin) zugegeben, auf 50 ccm aufgefüllt und exakt 2 Minuten nachher die Extinktionen mit dem Blaufilter Hg 436 und einer Cuvette von 5 cm gemessen. Die größte Abweichung der Werte von der Geraden beträgt 1,75 γ. Der Wert des molaren Extionktionskoeffizienten berechnet sich auf 4,770.

Zusätze von 100 und 500 γ Fe vor der Oxydation des Mn stören die kolorimetrische Bestimmung erheblich. Nach der Oxydation zugesetzt, stört Eisen nur noch in geringem Maße. Das Eisen sollte also auch hier für eine einwandfreie Manganbestimmung vorher abgetrennt werden.

6. Oxydation des Mangans zu Permanganat

Auf der Überführung von Mn(2)salz in Permanganat beruht eine sehr wichtige kolorimetrische Bestimmung des Mangans, welche sich durch eine geringe Anfälligkeit gegen Fremdionen auszeichnet. Die Farbstärke ist jedoch etwas geringer als bei

den vorher erwähnten Verfahren. Permanganat zeigt eine molare Extinktion von 4,402.

Die Kolorimetrie der Permanganatfärbung erreicht niemals die große Empfindlichkeit der besprochenen Methoden, doch übertrifft sie diese weit an Spezifität. Auch zeigt sie eine sehr kleine Anfälligkeit gegen Fremdionen.

Für die Oxydation von Mn(2) zu Mn(7) werden in der Literatur verschiedene Methoden vorgeschlagen. Ursprünglich verwendete man Bleisuperoxyd in stark salpetersaurer Lösung, doch ist das Verfahren von *Crum* heute überholt[7]). Bereits bei 60—70 °C gelingt die Oxydation mit Hilfe von Persulfaten unter der katalytischen Wirkung von Silbersalzen. *Bendig* und *Hirschmüller*[8]) empfehlen aber das Verfahren nicht für alle Fälle, da die Oxydation nicht immer vollständig sei. Sehr elegant gelingt nach *L. Schneider*[9]) die Oxydation mit Natriumwismuthat, von Nachteil ist aber, daß das überschüssige Oxydationsmittel abfiltriert werden muß. Ebenfalls wirkt sich hemmend aus, daß die Reaktion eine genaue Innehaltung der Acidität verlangt. Weitere Angaben über die Methode stammen von *Gortner* und *Rost*[10]).

Am elegantesten erscheint die Oxydation mit Perjodat, da dabei das überschüssige Oxydationsmittel nicht abfiltriert werden muß. Die Oxydation mit Perjodat scheint sich nach *M. B. Richards*[11]) bei Manganbestimmungen in den verschiedensten Produkten bewährt zu haben.

Zu meinen Kontrollversuchen wurde eine Lösung von Mangansulfat in schwacher Schwefelsäure hergestellt, die 10 γ Mn im ccm enthielt. Da die Permanganatfärbung nicht so sehr empfindlich ist, wurde in 25 ccm-Meßkolben gearbeitet, um eine möglichst kleine Menge Mangan noch erfassen zu können. Zu Bestimmungen von 3—100 γ wurden nun je 2 ccm einer 10-prozentigen Kaliumperjodatlösung zugegeben. Da eine 10-prozentige Lösung von Perjodat dessen Löslichkeit in Wasser weit über-

---

[7]) Ann. **55**, 219 (1845).
[8]) Z. anal. Ch. **92**, 1 (1933).
[9]) Z. anal. Ch. **32**, 367 (1893).
[10]) Ind. Eng. Chem. **4**, 522 (1912).
[11]) Analyst **55**, 554 (1930).

steigt, wurde die entsprechende Menge in 10-prozentiger Kalilauge gelöst. Weil nachher zu den Proben je 5 ccm konz. Salpetersäure zugefügt wird, wird die Manganlösung wieder genügend sauer. Nach der Zugabe der Salpetersäure wurden die in Erlenmeyern von 50 ccm enthaltenen Proben in ein siedendes Wasserbad gestellt und dort zwei Stunden erhitzt. Die Erfahrung lehrte, daß diese Methode besser ist als das direkte Kochen der Proben, da sich das Permanganat beim Sieden merklich zersetzt.

Es wurde eine sehr schöne Eichgerade erhalten von 3—100 γ Mn/25 ccm. Die Extinktionen wurden mit einer Cuvette von 5 cm und dem Grünfilter L_2 gemessen.

Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sie sehr einfach auszuführen und gegen Fremdionen nur in geringem Maße anfällig ist. Außer größeren Mengen Magnesium und Eisen stört kein in den gewöhnlichen Mineralwässern vorhandenes Fremdion außer Chlorion. Dieses kann aber einfach durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. Vom größten Teil der Magnesiumsalze wurde das Mangan durch den sauren Alkoholauszug des Mineralwassertrockenrückstandes getrennt.

Kleinere Mengen von Eisen können durch einen Zusatz von Phosphat unschädlich gemacht werden. Größere Mengen von Eisen werden dagegen besser zuvor durch eine Ammoniakfällung bei $p_H = 6{,}5$ abgetrennt.

V. Kolorimetrische Versuche zur Konstitutionsbestimmung von Farbkomplexen [1])

Bei diesen Versuchen wurde im allgemeinen folgender Weg beschritten: Die Komponenten der gefärbten Salze und Komplexe wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt und das Maximum der Farbstärke kolorimetrisch bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Komponenten praktisch quantitativ den gefärbten Körper bilden, muß die Zusammensetzung, die dann die maximale Farbstärke ergibt, zugleich auch die Zusammensetzung des Farbkörpers darstellen.

1. Die Persäuren des Titans, Molybdäns und des Niobs

Titan-, Molybdän- und Niobverbindungen zeigen mit Wasserstoffsuperoxyd eine starke Gelbfärbung, die von den entstandenen Persäuren herrührt.

Für die Versuche wurde eine Stammlösung von 0,1 n. Wasserstoffsuperoxyd zubereitet und diese je nach Bedarf verdünnt. Vor jeder Verdünnung wurde sie mit Kaliumpermanganat titriert.

1. Titan. Es wurde reinstes $TiO_2 \cdot H_2SO_4$ in heißer, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nachher mit Wasser und Schwefelsäure so verdünnt, daß eine 0,005-m. Titansulfatlösung in Schwefelsäure 1:1 entstand.

Diese Lösung wurde mit einer 0,005-m. von Wasserstoffsuperoxyd im Verhältnis von 9:1 bis 1:9 gemischt und die entstandenen gelben Färbungen mit einer Cuvette von 2 cm und dem Blaufilter Hg 436 gemessen. Aus dem Verlauf der Kurve ergab sich ein ausgeprägtes Maximum bei $Ti : H_2O_2 = 1:1$. Das ent-

---

[1]) An der Ausführung dieser Versuche hat sich Frl. Schulthess beteiligt.

spricht der in der Literatur angegebenen Formel der Pertitansäure als HO(TiO)OOH.

2. Molybdän. Es wurde durch Auflösen von MoO_3 in Schwefelsäure und durch nachträgliches Verdünnen mit Wasser eine 0,01-m. Molybdänlösung hergestellt und diese mit der entsprechenden Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in den oben beschriebenen Verhältnissen gemischt.

Es zeigte sich aber bald, daß die Gelbfärbung der Molybdänsäure stark von der Säurekonzentration abhängig ist. Da nun aber beim Mischen von der nahezu neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung und der schwefelsauren Molybdänlösung in verschiedenen Verhältnissen auch die Schwefelsäurekonzentration sich ändert, schienen die ersten Messungen, die ein Maximum bei $Mo : H_2O_2 = 7 : 3$ aufwiesen, unbrauchbar.

Um die günstigste Säurekonzentration herauszufinden, wurde nun folgender Versuch gemacht: Es wurden 10 Lösungen gleicher Konzentration an Molybdän (0,01-m.), aber verschiedener Konzentration an Schwefelsäure, hergestellt. Diese enthielten an konzentrierter Schwefelsäure 10 %, 20 %, 30 % etc. bis 100 %. Je 7 ccm dieser Lösungen wurden mit 3 ccm 0,01-m. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und die Extinktionen gemessen. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion von der H_2SO_4-Konzentration der Lösung. Wie man sieht, zeigt diese bei 63 % H_2SO_4 ein schroffes Maximum. Wodurch dieses Maximum verursacht wird, wurde nicht weiter verfolgt, sondern lediglich die so gefundene optimale H_2SO_4-Konzentration für die Untersuchung der Extinktionsgrößen in Funktion des Molybdat-H_2O_2-Gemisches zu Grunde gelegt.

Um nun die Schwefelsäurekonzentration konstant halten zu können, wurden die Proben folgendermaßen zubereitet: Es wurde zusätzlich eine Schwefelsäure hergestellt von derselben Konzentration wie diejenige der Molybdänsäurelösung und wie folgt gemischt: $Mo : H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O = 9:1:1:9$; $8:2:2:8$; etc. bis $1:9:9:1$. Damit wurde erreicht, daß die Säurekonzentration, sowie auch das Volumen immer unverändert blieben.

Dabei erschien auf dem Kurvenbild ein ausgesprochenes Maximum bei Mo: H_2O_2 = 1:1.

Nach den Arbeiten von *K. F. Jahr* [2]) soll die Molybdänsäure in saurer Lösung mit H_2O_2 $H(HMoO_6)$ bilden. Nach *Rosenheim* soll aber Ammoniumparamolybdat unter denselben Bedingungen nur 1 Sauerstoff pro Molybdänatom aufnehmen und auch *Remy* stellt in seinem Lehrbuch für die anorganische Chemie für Permolybdänsäure die Formel H_2MoO_5 auf, was mit dem Resultat unserer Messungen übereinstimmt.

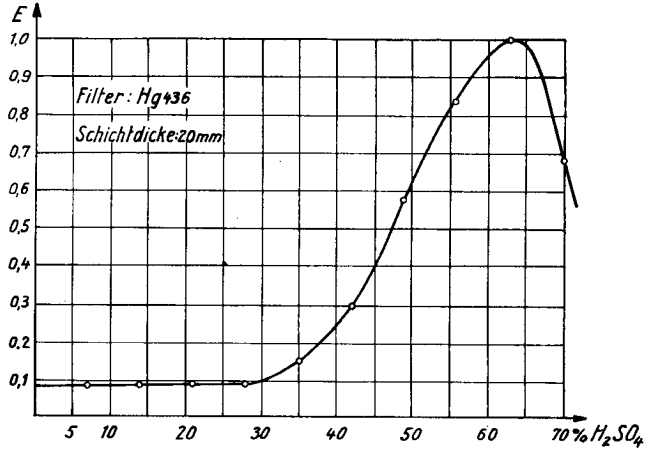


Fig. 5. H_2SO_4-Konzentration der Molybdänsäurelösung

3. Niob. Die Färbung der Niobsäure mit Perhydrol ist nicht von der starken Farbkraft wie diejenige von Titan- und Molybdänsäure. Deshalb wurde hier eine 0,1-m. Niobsäurelösung hergestellt.

Reines Niobpentoxyd wurde zuerst noch eine halbe Stunde geglüht, dann eine abgewogene Menge mit Kaliumbisulfat im Platintiegel aufgeschlossen und die Schmelze in heißer konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Diese Lösung wurde mit Wasser und Schwefelsäure verdünnt, sodaß eine 0,1-m. Niobsäurelösung in Schwefelsäure 1:1 entstand, welche mit einer 0,1-m. Wasserstoffsuperoxydlösung in der üblichen Weise gemischt wurde. Die

[2]) Z. angew. Ch. **51**, 175 (1937); **53**, 20 (1940).

Extinktionen wurden mit einer 5 mm Cuvette gemessen. Die Messungen ergaben ein Maximum beim Verhältnis $Nb:H_2O_2 =$ 6,5:3,5 oder 2:1.

Nun wurde noch eine Versuchsreihe mit konstanter Schwefelsäurekonzentration (1:3) wie beim Beispiel der Molybdänsäure gemacht. Das Maximum der Extinktion blieb aber unverändert bei dem Verhältnis $Nb:H_2O_2 = 2:1$ oder $Nb_2:H_2O_2 = 1:1$, im Gegensatz zur Titan- und Molybdänsäure, die 1 Molekül H_2O_2 pro 1 Metallatom aufnehmen.

2. Turnbullsblau und Berlinerblau

Diese bekannten Blaufärbungen des Ferro-ferricyanids und des Ferri-ferrocyanids wurden in so verdünnten Lösungen hergestellt, daß klare Lösungen erhalten wurden, die in den ungünstigsten Fällen einige Stunden beständig waren.

1. Ferro-ferricyanid oder Turnbullsblau. Beim ersten Versuch wurden 0,001-n. Lösungen von Ferroammoniumsulfat und Kaliumferricyanid im Verhältnis von 9:1 bis 1:9 zusammengegeben und die Extinktionen in einer Cuvette von 2 cm und mit dem Gelbfilter Hg 576 gemessen. Die intensivste Farbe trat bei einem Verhältnis der Lösungen von Ferrosulfat Kaliumferricianyd = 4:6 auf. Auf Mole bezogen ist dies ein Verhältnis von 1:1. Dies entspricht der Formel von $KFe[Fe(CN)_6]$.

2. Ferri-ferrocyanid oder Berlinerblau. Es wurden 0,0005-m. Lösungen von Ferrisulfat und Kaliumferrocyanid in den üblichen Verhältnissen gemischt. Das Maximum der Färbung trat auch hier beim Verhältnis $Fe^{\cdots}:Fe(CN)_6^{''''} = 1:1$ auf, der Formel $FeK[Fe(CN_6]$ entsprechend.

Es war interessant, festzustellen, daß das Farbmaximum des Berlinerblaus bei gleichen Molaritäten deutlich stärker gefärbt war als dasjenige des Turnbullsblaus. Aus diesem Grunde wurde der zeitliche Verlauf der Extinktion beider Farbmaxima aufgenommen und Folgendes festgestellt:

Die Extinktion von Berlinerblau blieb stundenlang unverändert, während die Extinktion des Turnbullsblaus in den ersten Stunden stark anstieg. Nach 6 Stunden jedoch stieg sie nur noch

unbedeutend, und auch nach 18 Stunden hatte sie sich kaum merklich geändert. Die Intensität hatte aber trotz des starken Anstiegs diejenige des Berlinerblaus nicht ganz erreicht. In dem angegebenen Konzentrationsbereich unterscheiden sich also Fe(2) [Ferricyanid] K (I) und Fe(3) [Ferrocyanid] K (II) durch ihre Farbstärke im Bereich von $\lambda = 5760$ wie folgt: E(I) : E(II) = 4,39 : 4,54.

Es scheint also eine langsame Umlagerung in folgendem Sinne vor sich zu gehen:

$$Fe^{\cdot\cdot}[Fe^{\cdot\cdot\cdot}(CN)_6]K \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]K,$$

die sich im Sinne einer Annäherung der beiden Eisenatome auswirkt, wodurch offenbar auch die gegenseitige Wechselwirkung und die Fähigkeit Licht zu absorbieren begünstigt wird.

Um die Färbung des Berlinerblau zu erzeugen, wurde bei den beschriebenen Versuchen Kaliumferrocyanid verwendet. Nun ist aber schon früher festgestellt worden, daß die Formel des Ferri- und anderen Metallferrocyaniden von dem angewandten Alkaliion abhängt.

Um festzustellen, ob auch bei kolorimetrischen Messungen eine Verschiebung des Maximums erfolge, wurden dieselben Versuche mit Natrium- und Lithiumferrocyanid und auch mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure ausgeführt. Natriumferrocyanid war im Handel erhältlich. Lithiumferrocyanid und Ferrocyanwasserstoffsäure wurden selbst hergestellt. Hierzu wurde eine gesättigte Lösung von Kaliumferrocyanid in eisgekühlte, konzentrierte Salzsäure einlaufen gelassen. Die Ferrocyanwasserstoffsäure fiel momentan aus. Sie wurde nochmals umgefällt, in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, um die Säure ganz kaliumfrei zu erhalten. Von dem nahezu weißen, feuchten Niederschlag wurde eine Lösung hergestellt und ihr Gehalt an Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat titriert. Zum Mischen mit 0,0005-m. Ferrisulfatlösung wurde sie entsprechend verdünnt.

Zur Herstellung von Lithiumferrocyanid wurden äquivalente Teile Ferrocyanwasserstoffsäure und Lithiumcarbonat zusammengegeben und ebenfalls auf eine 0,0005-m. Lösung verdünnt.

Alle diese Lösungen ergaben aber, mit Ferrisulfat gemischt, stets das Farbmaximum bei 1:1.

Die maximale Farbstärke scheint also nicht mit der maximalen Schwerlöslichkeit der Niederschläge parallel zu gehen, sondern wird bedingt durch die optimale Wechselwirkung des kationischen mit dem anionischen Eisen.

VI. Zur Kolorimetrie des Siliciums

Kieselsäurelösung gibt mit Ammonmolybdat eine gelbe Färbung der komplexen Silicomolybdänsäure, die für kolorimetrische Messungen vielfach herangezogen wird. Die Färbung ist sehr beständig und spezifisch. Nur Phosphor- und Arsensäure bilden ebenfalls einen gelben Komplex mit Molybdänsäure. Reduzierende Substanzen dürfen unter keinen Umständen anwesend sein, da die gelbe Silicomolybdänsäure sehr leicht zum blauen Silicomolybdänkomplex reduziert wird.

Zur Aufnahme einer Eichgeraden wurde nach den Angaben von *A. Thiel*[1]) gearbeitet.

Reinste hydratische Kieselsäure von genau bestimmtem Gehalt an SiO_2 wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge NaOH in wenig Wasser bei Siedehitze gelöst. Diese Lösung wurde entsprechend verdünnt, sodaß ein ccm 100 γ SiO_2 enthielt.

Zu verschiedenen Mengen SiO_2 in Meßkolben von 50 ccm wurden 5 ccm einer wässerigen 10 %igen Ammonmolybdatlösung gegeben. Hernach wurde mit $1/2$ ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Färbungen konnten sofort mit dem Blaufilter Hg 436 und einer Cuvette von 3 cm gemessen werden und erwiesen sich als sehr beständig. Die Extinktionswerte bildeten von 50 γ—2 mgr/50 ccm eine genaue Eichgerade, deren Farbtiefe einem molaren Extinktionskoeffizienten von 3,853 entsprach.

Es wurde dabei beobachtet, daß die Ammonmolybdatlösung immer in schwach alkalischer oder höchstens neutraler Lösung zugegeben werden soll. Erst nachher darf angesäuert werden; wenn die Kieselsäurelösung schon v o r der Ammonmolybdatzugabe sauer ist, so entwickelt sich die Färbung nur sehr langsam und unvollständig.

---

[1]) „Absolutkolorimetrie" Berlin 1939.

Aus dem molaren Extinktionskoeffizienten ist ersichtlich, daß die Farbkraft des gelben Silicomolybdänkomplexes nicht sehr tief ist. Für die Bedürfnisse der Mineralwasseranalyse ist sie aber genügend. Das Wasser konnte immer direkt zur Bestimmung verwendet werden, da die Phosphorsäure in sehr viel geringerer Menge darin vorkommt, ebenso Arsen. Enthält die Kieselsäureprobe nicht mehr als 100 γ Phosphat, so wirkt sich die Gelbfärbung des Phosphatkomplexes nicht mehr auf die Extinktion aus.

Bei Eisenquellen trat eine starke Störung durch Ferroion auf, indem grün-blaustichige Färbungen auftraten, welche die Bestimmung der gelben Silicomolybdänsäure beeinträchtigten. Eine Fällung des Eisens als Ferrihydroxyd kommt nicht in Frage, weil dabei merkliche Mengen Kieselsäure mitgerissen würden. Ich habe daher versucht, die Kolorimetrierung der Silicomolybdänsäure neben dem zur Ferristufe oxydierten Eisen vorzunehmen. Bei Mineralwässern wurden dabei günstige Resultate mit folgender Arbeitsweise erzielt:

Die saure Mineralwasserprobe wurde mit verdünnter Permanganatlösung bis zur ersten schwachen Rosafärbung versetzt. Dann wurden einige Tropfen Phenolphthaleïn und hernach verdünnte reinste Natronlauge bis zur schwachen Rötung des Indikators zugefügt. Nun setzte man noch $1/2$ ccm konzentrierte Salzsäure zu und füllte zur Marke auf. In Blindproben wurde festgestellt, daß das Mangan nicht stört. Die Meßresultate im Mineralwasser wurden mit gravimetrischen Kieselsäurebestimmungen verglichen und innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmend gefunden.

Zur Bestimmung von Spuren Kieselsäure muß der gelbe Silicomolybdänsäurekomplex reduziert werden. Die folgende Ausführungsform der Bestimmung ist von *A. Thiel*[2]) vorgeschlagen worden und wurde von mir in einigen Punkten modifiziert.

Verschiedene sehr kleine Mengen von SiO_2 in 25 ccm Meßkolben wurden mit 2 ccm 5 %iger Ammonmolybdatlösung und hernach mit $1/4$ ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Dann wur-

[2]) l. c.

den die Kolben bis knapp unter die Marke mit Wasser aufgefüllt, 1 ccm einer in konzentriertem Ammoniak gesättigten Hydrosulfitlösung zugegeben, schnell zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Dann wurde die Flüssigkeit sofort in die Cuvette von 5 cm gegossen und die Extinktion beobachtet. Die durch den Luftsauerstoff bedingte anfängliche Farbschwächung verschwand in ca. 10 Minuten wieder, und die Färbung blieb darauf mehr als 1/4 Stunde konstant.

Wartete man nach den Angaben von *Thiel*[2]) zuerst nach der Zugabe von Hydrosulfit eine Viertelstunde und füllte erst dann in die Cuvette, so vermochte das Hydrosulfit die von der Luft oxydierte Farbe nicht mehr ganz zu regenerieren.

Es wurde eine befriedigende Eichgerade von 0,25—12 γ Silicium erhalten. Die Extinktionen wurden mit dem Gelbfilter Hg 576 gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient berechnete sich zu 4,892.

Wie für SiO_2 kann diese kolorimetrische Bestimmung auch für kleine Mengen Natriumsilikofluorid verwendet werden. Durch $CaCl_2$-Lösung wurde der Komplex zerstört und die freigewordene Kieselsäure auf die oben beschriebene Art kolorimetriert.

Die oben besprochene kolorimetrische Bestimmung der Kieselsäure als Silicomolybdänblau ist sehr heikel in der Ausführung. Wenn es sich um die Bestimmung von mindestens 50 γ SiO_2/50 ccm handelt, empfiehlt es sich daher, die weit weniger empfindliche gelbe Silicomolybdänsäure zu kolorimetrieren.

VII. Zur Konstitution des Molybdänblaus und seiner Anwendung zur kolorimetrischen Bestimmung von Phosphat

Molybdänblau entsteht als erstes Produkt bei der Reduktion von sauren Molybdatlösungen. Es ist eine Verbindung von fünf- und sechswertigem Molybdän, wie *P. Klason*[1]) gezeigt hat. Trotzdem wurde auch in neuerer Zeit noch die ältere Auffassung vertreten, daß Molybdänblau eine Verbindung von vier- und sechswertigem Molybdän darstelle[2]). Die genaue Zusammensetzung des Molybdänblaus und die Konstitution dieser tief gefärbten Verbindung sind bis heute noch nicht ganz sichergestellt worden.

Bucholz[3]) stellte Molybdänblau dar durch Kochen von Molybdäntrioxyd und Molybdänpulver. *Berzelius*[4]) vermischte konzentrierte Ammonmolybdatlösung mit Molybdänchloridlösung — es war eine Molybdän-5-chloridlösung; irrtümlicherweise hat Berzelius dieselbe als Molybdän-4-chloridlösung angesehen — und gewann daraus ein Molybdänblau von der Bruttozusammensetzung $Mo_5O_{14} \cdot n\,H_2O$. *Muthmann*[5]) erhielt beim Eindampfen von Molybdän-6-sulfat in Gegenwart eines Überschusses von metallischem Molybdän eine wasserlösliche blaue Verbindung, deren Zusammensetzung der Bruttoformel $Mo_3O_8 \cdot n\,H_2O$ entsprach. Nach *Guichard*[6]) erhält man bei der Vereinigung von Molybdändioxyd und Molybdäntrioxyd in wäßriger Aufschlämmung, bei der Reduktion

---

[1]) Ber. **34**, 158 (1901).
[2]) *Dénigès,* Mikrochemie, Pregl, Festschrift **27**, (1929).
[3]) *Gehlen,* J. **4**, 633 (1805).
[4]) Pogg. An. **6**, 387 (1862).
[5]) An. **238**, 126 (1887).
[6]) C. r. **131**, 389 (1900).

von Molybdäntrioxyd in wäßriger Lösung, wie auch bei der Oxydation des Molybdän-5-hydroxydes in Wasser mit Luft oder verdünnter Salpetersäure Molybdänblau, dessen Zusammensetzung ungefähr auf die Formel $Mo_5O_{14} \cdot 6\ H_2O$ stimmt. *Guichard* schließt sich der Anschauung von *Berzelius* an, daß Molybdänblau eine Verbindung von vier- und sechswertigem Molybdän sei, und stellt dafür die Konstitutionsformel $MoO_2 \cdot 4\ MoO_3 \cdot 6\ H_2O$ auf. Später ersetzt er diese Formel durch die äquivalente $Mo_2O_5 \cdot 3\ MoO_3 \cdot 6\ H_6O$ [7]). *Baithache* [8]) will durch Umsetzung von Molybdän-5-sulfat mit normalem Bariummolybdat ein Molybdänblau von der Formel $Mo_4O_{11} \cdot 6\ H_2O$ erhalten haben, während er bei der Umsetzung von Molybdän-5-sulfat mit Bariumparamolybdat ein Molybdänblau erhalten haben will, dessen Zusammensetzung der Formel $Mo_{20}O_{57} \cdot 18\ H_2O$ entspricht.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdat in salzsaurer Lösung scheidet sich an der Kathode zuerst eine blaue Verbindung ab, die bei längerer Reduktion wieder in Lösung geht, wobei dieselbe grün wird. *Junius* [9]) fand in dem elektrolytischen Molybdänblauniederschlag ein Verhältnis von vier- zu sechswertigem Molybdän von 1 : 6. Er formuliert demzufolge das Molybdänblau als $Mo_7O_{20} \cdot n\ H_2O$ oder $MoO_2 \cdot 6\ MoO_3 \cdot n\ H_2O$. *Lautie* [10]) behandelt eine konzentrierte Molybdatlösung mit schwefliger Säure und gewinnt aus der blauen Lösung einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung auf die Formel $Mo_5O_{14} \cdot 6\ H_2O$ stimmt.

Dem nach einer der obigen Methoden hergestellten Molybdänblau nahe verwandt ist wahrscheinlich auch die von *E. Péchard* [11]) aus stark schwefelsaurer Molybdatlösung durch Reduktion mit Alkohol und Neutralisation mit Ammoniak erhaltene Verbindung. Das Sulfation läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Blaus durch Bariumchlorid nicht fällen. Demnach muß es in dieser Verbindung komplex gebunden sein. *M. K. Hoffmann* [12]) findet

---

[7]) Bl. 4 **1**, 448 (1907).
[8]) C. r. **133**, 1210 (1901).
[9]) Z. anorg. Ch. **46**, 446 (1905).
[10]) Bl. 5 **1**, 108 (1934).
[11]) C. r. **132**, 628 (1901).
[12]) Diss., Bern (1903).

in der nach *Péchard* hergestellten Verbindung ein Verhältnis von $(NH_4)_2O : SO_3 : MoO_2 : MoO_3$ wie 1:1:1:1:7. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß dieses Molybdänblausulfat eine Verbindung von fünf- und sechswertigem Molybdän mit komplex gebundener Schwefelsäure ist.

Ähnliche Lösungen von Molybdänblau können mit Phosphor- und Arsensäure in schwach saurer Lösung, mit Borsäure in stärkerer Schwefelsäure, mit Schwefelsäure in etwa 50-prozentiger Schwefelsäure, mit Kieselsäure in schwach alkalischer Lösung erhalten werden. Die Abscheidung dieser Komplexsalze aus ihren Lösungen stößt auf Schwierigkeiten, weil sie in Wasser sehr leicht löslich und die Verbindungen selbst nicht sehr beständig sind. Deshalb ist auch ihre stöchiometrische Zusammensetzung meist nicht genau bekannt.

Das Molybdänblau hat vor allem zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure Anwendung gefunden. Auch zur Bestimmung kleinster Mengen Kieselsäure leistet es gute Dienste, wenn auch diese Methode sich als recht heikel erweist.

Die sehr intensive Blaufärbung, welche ein Mo^{V}-, Mo^{VI}-Gemisch mit Unterphosphorsäure erzeugt, ist noch nicht näher untersucht worden.

Insbesondere die Bildung des Phosphorsäure-Molybdänblaukomplexes durch Reduktion eines Molybdat-Phosphatgemisches mit geeigneten organischen und anorganischen Reduktionsmitteln ist eingehender untersucht worden. Eine Übersicht über die Verwendbarkeit der verschiedensten organischen Reduktionsmittel zur Erzeugung des blauen Phosphatkomplexes findet sich bei *E.* und *E. Tschopp*[13]). Zur Anwendung gelangen danach hauptsächlich verschieden substituierte Phenole und Naphtole. Sie alle werden in einem Lösungsgemisch von Bisulfit und Sulfit verwendet. Ihr Reduktionsvermögen ist jedoch verschieden und gegen mannigfache Salzzusätze empfindlich. Die oben genannten Autoren untersuchten eine große Anzahl dieser Verbindungen und

---

[13]) Helv. **15**, 793 (1932).

wählten zu ihren Versuchen p-methylamino-phenol-sulfat = Photorex und die von *C. H. Fiske* und *Y. Subbarow*[14]) empfohlene 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfosäure = Eikonogen aus, weil sie im Handel erhältlich oder selbst leicht herzustellen sind.

Das von *Tschopp* ausgearbeitete Verfahren wurde von *H. Wuhrmann* und *O. Högl*[15]) weiter untersucht und für verschiedene Phosphatbestimmungen in Lebensmitteln mit sehr gutem Erfolg angewandt.

Von den anorganischen Reduktionsmitteln reagiert die schweflige Säure mit einem Gemisch von Phosphat und Molybdat erst in der Wärme. Zur Erzielung einer kräftigen Blaufärbung ist längeres Erwärmen auf dem Wasserbad notwendig. Zinnchlorür kann schon in der Kälte Molybdänblau erzeugen, kann aber auch noch weiter reduzieren zur 3-wertigen Molybdänstufe. *J. Tischer*[16]) stellte dazu eingehende Untersuchungen an, die er hauptsächlich zur Ermittlung des Phosphatgehalts in Pflanzenaschen anwendete. Die durch die Reduktion mit Stannochlorid erzeugte Blaufärbung wird von *B. Lange*[17]) als die empfindlichste angegeben (!).

Nach *Sch. R. Zinzadze*[18]) wird die Genauigkeit der Bestimmungen durch die allen vorstehenden Methoden gemeinsame Anwendung von Reduktionsmitteln im Überschuß stark beeinträchtigt, weil sich dabei niedrigere ungefärbte Oxyde bilden, die eine langsame Entfärbung des Blaus bewirken. Er empfiehlt deshalb die Anwendung eines fertigen Molybdänblau-Reagens, eine Lösung von 3 g MoO_3 in 100 ccm Schwefelsäure, die durch Zugabe einer entsprechenden Menge Molybdän zu einem Molybdänblau von der ungefähren Formel von $4\ MoO_3 \cdot 1\frac{1}{2}\ Mo_2O_5$ reduziert wird. Er gibt zu der zu bestimmenden, sehr verdünnten Phosphatprobe 0,5 ccm seines Reagens und entwickelt den blauen Farbstoff durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad.

---

[14]) J. Biol. Chem. **66**, 375—400 (1925).

[15]) Mitt. Lebensm. u. Hygiene, Heft 5 (1944).

[16]) Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. A **33**, 192—242 (1934).

[17]) Kolorimetrische Analyse (1941).

[18]) Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. A **16**, 180 (1930).

Das Molybdänblau-sulfat-Reagens ist tief blau. Die Farbe verschwindet aber sofort beim Verdünnen mit der 3-fachen Wassermenge. Wird nun eine verdünnte, farblose Molybdänblau-sulfat-Lösung mit einem Tropfen Phosphatlösung versetzt und erwärmt, so entsteht wieder eine Blaufärbung, proportional dem zugesetzten Phosphat. Ohne Phosphorsäurezusatz bleibt die Lösung farblos. Diese Art der Herstellung des Phosphor-Molybdänsäurekomplexes hat gegenüber den Reduktionsmethoden den Vorteil, daß keine Fremdstoffe und kein Überschuß an Reduktionsmitteln Fehler bei der kolorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure erzeugen können.

Von den Methoden, die das Phosphormolybdänblau durch Reduktion der Phosphor-Molybdänsäure erzeugen, untersuchte ich nur diejenige mit Stannochlorid. Die Angaben von *Tischer*[19]) zur kolorimetrischen Bestimmung von Phosphat in Pflanzenaschen verwendete ich wie folgt für reine Phosphatlösungen:

Zu Mengen von 5—80 γ PO_4 in 50 ccm Meßkolben wurde 1 ccm einer schwefelsauren Molybdänlösung zugegeben. (1 Volumen 10-prozentige Ammonmolybdatlösung und 3 Volumen Schwefelsäure 1:1.) Hernach ließ man 3 Tropfen Zinnchlorürreagens zufließen. Dieses wurde durch Auflösen von 0,25 g Zinn in 5 ccm konz. Salzsäure nach Zusatz von 2 Tropfen einer 4-prozentigen Kupfervitriollösung unter Erwärmung in einem Wasserbad hergestellt.

Nun füllte man die Phosphatproben bis zur Marke auf und schüttelte gründlich durch. Es trat aber keine Blaufärbung ein. Erst nach Zusatz von 3 ccm einer 0,5-n. Sodalösung färbten sich die Proben blau. Sie wurden nach Vorschrift zur Entwicklung der maximalen Blaufärbung eine halbe Stunde stehen gelassen. Beim Messen der Extinktionen war aber ein Teil der Lösungen bereits getrübt, sodaß keine gute Eichgerade erhalten werden konnte.

Setzte man den Proben, um eventuell vorhandenes Eisen unschädlich zu machen, noch 1 ccm einer 0,01-n. KCN-Lösung zu, so färbten sich alle Proben von 10—80 γ nur sehr schwach an,

---

[19]) l. c.

wobei die Extinktionen der höheren Konzentrationen mit denen der niedrigen fast identisch waren.

Nach diesem negativen Resultat ging ich zur Prüfung der Methoden nach dem Muster von *Zinzadze* über und arbeitete zuerst nach den Angaben von *A. Thiel*[20]). Es wurde aber nicht das käufliche Molybdänblau verwendet, sondern dieses wurde im Sinne von *Zinzadze* hergestellt: 3 g MoO_3 wurden in ca. 50 ccm konz. Schwefelsäure in der Hitze gelöst und nach dem Erkalten sorgfältig mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Reduktion wurde an Stelle von 15 g Molybdänpulver die äquivalente Menge an Cadmium = 391 mg verwendet. Damit wurde die Lösung kurz aufgekocht, erkalten gelassen und die dunkelblaue Lösung von eventuellen Cadmiumresten abgegossen.

Zu Mengen von 3—70 γ Phosphat und zu einer Blindprobe ohne Phosphat wurden 0,2 ccm gesättigte β-Dinitro-phenol-Lösung als Indikator zugesetzt und die Proben, wenn nötig, mit verdünnter Soda oder verdünnter Schwefelsäure auf einen schwach gelben Ton des Indikators neutralisiert. Jeder Probe wurden noch 0,2 ccm Molybdänblaureagens zugefügt. Dann wurden die Kolben zur Marke aufgefüllt, aber nicht gekocht wie bei *Thiel,* sondern nur 30 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt, während dessen sich die Blaufärbung entwickelte. Nach dem Erkalten wurden die Extinktionen gegen die farblos gebliebene Vergleichslösung mit einer Cuvette von 5 cm und dem Gelbfilter Hg 576 gemessen. Die Extinktionen bildeten eine genaue Gerade.

Für reine Phosphatlösungen eignet sich also diese Methode sehr gut. Bei Zusätzen von 100, 200 und 300 γ Ferrieisen, sei es als Sulfat oder Chlorid zugesetzt, wurden aber starke Abweichungen beobachtet. In Gegenwart von 300 γ Ferrieisen trat überhaupt keine Blaufärbung mehr auf.

Durch Zusatz von 5 ccm 1-n. Schwefelsäure zu jeder Probe konnte diese Wirkung nicht aufgehoben werden, ebenso nicht durch Zugabe von bis zu 2,5 mg KCN auf 300 γ Ferrieisen, eine Menge, die ausreichen würde, um alles Eisen komplex zu binden.

---

[20]) Absolutkolorimetrie. Berlin 1939, S. 84.

Ich benützte nun eine Variation der *Thiel*'schen Methode, die von *B. Lange*[21]) erwähnt wird und von *F. Giesecke, G. Michael* und *L. Schulte*[22]) beschrieben worden ist.

Phosphatproben von 5—100 γ wurden ebenfalls mit 0,2 ccm Dinitro-phenol-Lösung als Indikator versetzt und wenn nötig neutralisiert. Dann wurden sie mit je 5 ccm 1-n. Schwefelsäure und 5 ccm einer 8-prozentigen Natriumbisulfitlösung versetzt. Nun ließ man über Nacht stehen und gab hernach je 5 ccm einer frisch 1:10 verdünnten Molybdänblau-Reagenslösung zu. Dann wurde zur Marke aufgefüllt und eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Extinktionen mit der oben beschriebenen Cuvette und Filter gemessen. Die erhaltene Eichgerade war ebenfalls einwandfrei.

Zusätze bis zu 500 γ Eisen wurden untersucht; sie blieben aber bei dieser Methode ohne Wirkung. Nach *B. Lange* soll sogar eine Eisenmenge von 2 g noch nicht stören, da das Bisulfit das Ferrieisen zu Ferroeisen reduziert und es dadurch unschädlich macht. Ebenso kann Arsen, das als As(V) dieselbe Blaufärbung hervorrufen würde wie Phosphat, damit ausgeschaltet werden, da es zur drei-wertigen Stufe reduziert wird. Daß andererseits das Bisulfit auf die Blaufärbung keine schädliche Wirkung hat, zeigt deutlich die große Konstanz der Extinktion, die nach meinen Beobachtungen mindestens 14 Tage im Dunkeln unverändert haltbar ist. Der molare Extinktionskoeffizient (bezogen auf Mole PO_4 pro Liter und 1 cm Schichtdicke) berechnet sich zu 4,646.

Statt mit Bisulfit kann die eisenhaltige Phosphatlösung vor der Zugabe des Molybdänreagens in einem Cadmiumfilter reduziert werden.

Sehr interessant ist der Vergleich meiner Extinktionswerte mit denjenigen von *Högl* und *Wuhrmann*[23]). Diese Autoren benutzten zur Reduktion 1, 2, 4-Amino-naphtol-Sulfosäure gelöst in einer Mischung von Bisulfit und Sulfit. Doch bleiben ihre Blau-

---

[21]) Kolorimetrische Analyse (1941).

[22]) Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. A 7 (52), 171 (1938).

[23]) l. c.

färbungen nicht ganz konstant, sodaß sie gezwungen waren, die Extinktionen der Proben immer nach derselben genau bestimmten Entwicklungszeit zu messen.

Folgende Tabelle enthält einige Zahlen zum Vergleich der beiden Methoden:

Tabelle.

	Eichgerade Högl	Eichgerade Schaeppi
Acidität	0,5-n · H_2SO_4	0,1-n. H_2SO_4
Extinktion/cm d für 20 γ Phosphat	0,27	0,42
Reagens	0,5 g Aminonaphtolsulfonsäure in 195 ccm 15 %-igem Na-bisulfit. Zugabe von der zur völligen Lösung notwendigen Menge 20 %-iges Na-sulfit (5—30 ccm) + Ammonmolybdatlösung	Reagens nach Zinzadze selbst hergestellt. Ungefähre Zusammensetzung: 4 MoO_3 · 1½ Mo_2O_5
Angewandte Mo-Konzentration	1 ccm 0,283-m. Mo-Lösung	0,5 ccm 0,21-m. Mo-Lösung
Konzentration des Reduktionsmittels	0,01-m. Eikonogen, 1,3-m. Bisulfit, ca. 0,03-m. Sulfit (in 0,5 ccm)	—

Daraus geht hervor, daß wir mit einer kleineren Molybdänkonzentration eine beinahe doppelt so große Extinktion/cm für dieselbe Phosphormenge erhalten. Wie *Högl* und *Wuhrmann* ausführen, ist ihre Extinktion noch während der Messung im Steigen begriffen und die maximale Blaufärbung dürfte daher noch nicht erreicht sein.

Die Methode von *Zinzadze* [24]), bei der das Phosphat direkt mit einem optimalen Gemisch von Mo^V, Mo^{VI}-Schwefelsäure versetzt wird, erscheint besonders zweckmäßig.

[24]) l. c.

Der Molybdänblau-Phosphatkomplex soll nach *Dénigès*[25]) mit Äther extrahierbar sein. Seine Zusammensetzung entspreche der Formel $H_3PO_4 \cdot Mo_{10}O_{28}$. Die Molybdänblau-Phosphatlösung kann durch Zusatz von konz. Salzsäure entfärbt werden. Ganz gleichartig lassen sich sowohl der Molybdänblauarseniat- als der Molybdänsäureboratkomplex[26]) bei geeigneter Säurekonzentration mit Hilfe des Zinzadze-Reagens erzeugen und durch Änderung der H-Ionen-Konzentration wieder zum Verschwinden bringen.

Molybdänblau, wie es im Zinzadze-Reagens vorhanden ist, zerfällt in schwach alkalischer Lösung unter Abscheidung von Molybdän-5-Hydroxyd. In Gegenwart von gelöster Kieselsäure bleibt diese Hydroxydabscheidung aus. Beim Erwärmen der Lösung entsteht eine ziemlich beständige Blaufärbung, die erst durch starkes Alkali unter Molybdän-5-Hydroxydabscheidung zum Verschwinden gebracht werden kann. Beim Ansäuern der Molybdänblau-Silikatlösung verschwindet die Farbe rasch. Über die stöchiometrische Zusammensetzung des Molybdänblau-Silikatkomplexes ist indessen noch nichts näheres bekannt.

Mehrere Autoren vertreten die Auffassung, daß verschiedene Arten von Molybdänblau existieren, so z. B. *Klason*[27]), *Bailhache*[28]) und *Dénigès*[29]). Der letztgenannte vertritt die Auffassung, es gebe ein stabiles und ein instabiles Molybdänblau, wobei er das Phosphat- und das Arseniatmolybdänblau als stabiles und das durch Hydrolyse zerstörbare Schwefelsäure-Molybdänblau als labiles Molybdänblau bezeichnet. Ebenso wird auch von *J. Duclaux* und *R. Titéica*[30]) die Existenz verschiedener Verbindungen von Molybdänblau angenommen.

Es entsteht nun die Frage, ob tatsächlich eine so große Mannigfaltigkeit von Molybdänblau-Komplexen existiert, oder ob

---

[25]) C. r. **184**, 687 (1927).
[26]) C. r. **194**, 1942 (1932).
[27] l. c.
[28]) l. c.
[29]) l. c.
[30]) Rev. générale Colloides **7**, 289 (1929).

nicht ein Teil derselben durch unzureichende Analysenmethoden vorgetäuscht worden ist.

Die oben erwähnten Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Molybdänblaus bestanden durchwegs in der Abscheidung einer festen Verbindung mit nachfolgender Analyse derselben. Diese wurde von den meisten Autoren durch Bestimmung des Prozentsatzes an Molybdän, Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Das gibt insofern zu Bedenken Anlaß, als die Abscheidung und Trocknung einer für Oxydation so empfindlichen Substanz wie Molybdänblau bestimmt mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Dazu kommt, daß die Prozentgehalte der verschiedenen für Molybdänblau aufgestellten Formeln sich sehr ähnlich sind und sich nur um wenige Prozente im Molybdängehalt unterscheiden, sodaß der Gehalt an Molybdän und Sauerstoff kein sicheres Kriterium für die Konstitution geben kann. *Hein, Burawoy* und *Schwedler* [31]) versuchten im Gegensatz dazu durch Zugabe von gemessenen Mengen einer eingestellten Zinnchlorürlösung als Reduktionsmittel zu einer bekannten Lösung von Phosphor-, resp. Arsen- und Kieselmolybdänsäure Molybdänblau in Lösung darzustellen. Aus der Menge der zur maximalen Blaufärbung der Lösung nötigen Reduktionsmittelmenge hofften sie, Schlüsse auf die Zusammensetzung des farbigen Komplexes ziehen zu können. Ihre bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuche ergaben aber bei maximaler Färbung stark verschiedene Blautöne, je nachdem das Zinnchlorür zur Phosphormolybdänsäure hinzugegeben wurde oder umgekehrt. Im Prinzip schien der eingeschlagene Weg zweckmäßig zu sein.

Wir unternahmen deshalb ähnliche Versuche, wobei systematisch variierte Gemische von 3- und 6-wertigem Molybdän zur Anwendung kamen [32]).

Durch Auflösen von reinem MoO_3 in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser wurde eine ca. 0,2-m. Lösung von Molybdänschwefelsäure in Schwefelsäure 1 : 3 hergestellt. Ein Teil dieser Lösung wurde einige Male durch einen ca. 10 cm hohen Cad-

---

[31]) Kolloid Z. **74**, 35 (1936).

[32]) An der Ausführung der Versuche hat sich Herr *C. Ryffel* beteiligt.

miumreduktor laufen gelassen und der Reduktionsgrad durch Titration mit 0,1-n. Permanganat bestimmt. Es wurde meistens eine 98-prozentige Reduktion zu Mo^{III} erreicht.

In einigen 50 ccm Meßkolben wurden nun die Mo^{III}- und die Mo^{VI}-Lösungen bei immer gleichbleibender Gesamtkonzentration des Molybdäns so gemischt, daß die verschiedenen Proben eine Mo-Valenz von 5, 5,1, 5,2, 5,3 usw. bis 6 aufwiesen, da innerhalb dieser Grenzen das Maximum der Blaufärbung vermutet wurde.

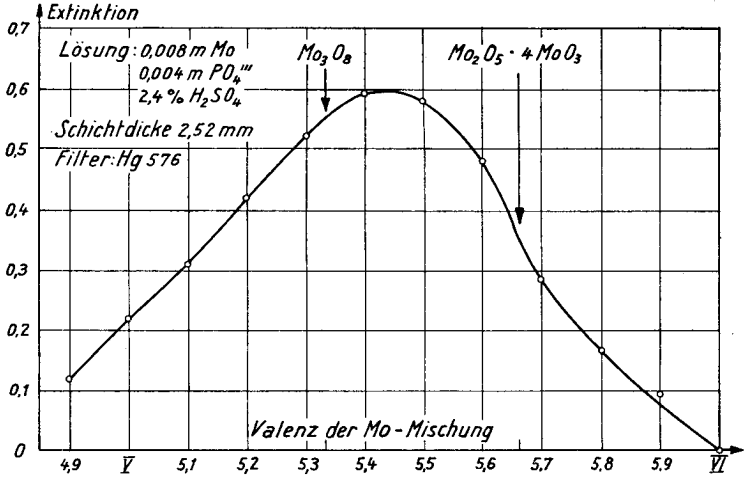


Fig. 6

Den Mischungen wurde nun überall dieselbe überschüssige Menge Phosphat zugesetzt, um die Blaufärbung zu entwickeln, und dann zur Marke aufgefüllt. Es war in vorhergehenden Versuchen festgestellt worden, daß bei gleicher Konzentration an Molybdän und steigenden Zusätzen von Phosphat das Maximum der Blaufärbung bei $Mo:PO_4 =$ ca. 12:1 erreicht war, welches auch bei größerem Überschuß an Phosphat unverändert blieb. Dieselben Verhältnisse waren auch beim Pyrophosphat und beim Arseniat anzutreffen. Diese Feststellung ist insofern interessant, als dieses Verhältnis auch mit demjenigen der gelben Molybdänphosphorsäure übereinstimmt.

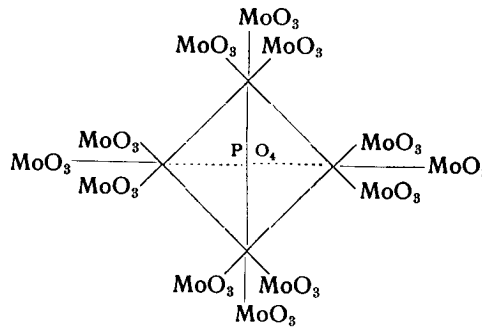
In den verschiedenen Meßkölbchen betrug die Konzentration des Molybdäns 0,008-m., die des Phosphats 0,004-m. und die der

Schwefelsäure 2,4 %. Die Blaufärbungen wurden während einer Stunde im siedenden Wasserbad entwickelt. Nach dem Erkalten wurden die Extinktionen mit einer Cuvette von 2,5 mm Schichtdicke und dem Gelbfilter Hg 576 gemessen und die gemessene Extinktion gegen die Valenz der Molybdänmischung aufgetragen.

Die erhaltene Kurve (Fig. 6) zeigt ein undeutliches Maximum bei einer Valenz der Molybdänmischung von ca. 5,4. Da dieses Kurvenbild nichts bestimmtes aussagte, wiederholten wir den Versuch mit einer etwas kleineren Phosphatmenge im Verhältnis zum Molybdän. Es kamen dabei folgende Konzentrationen zur Anwendung:

0,01-m. Molybdän
0,002-m. PO_4
5 %-ige H_2SO_4.

Bei diesem Versuch trat ein vollkommen anderes Kurvenbild (Fig. 7) auf. Die Messungen ergaben ein scharfes Maximum bei einer Molybdänmischungsvalenz von 5,65, was einer Formel von $Mo_2O_5 \cdot 4\,MoO_3$ entsprechen würde. Die Formel scheint plausibel, wenn man sich die Phosphormolybdänsäure folgendermaßen vorstellt:



Das würde bedeuten, daß von jeder $(MoO_3)_3$-Gruppe das mittlere MoO_3-Molekül zur 5-wertigen Stufe reduziert würde.

Ein zweiter Versuch mit derselben Schwefelsäure- und Molybdänkonzentration, doch mit einer Phosphatkonzentration von nur 0,01-m., ergab dasselbe Bild. Interessant ist der anfangs stark stufenförmige Verlauf der Kurve, der sich aber nach 50 Stunden ausgleicht.

Diese Versuche zeigen, daß ein größerer Zusatz von Phosphorsäure imstande ist, das Maximum der Blaufärbung zu verschieben. Um diese Feststellung weiter zu verfolgen, wurde noch ein Versuch mit mehr Phosphat ausgeführt. (Fig. 8.) Die Messung der Extinktionen nach 12 Stunden ergab das Maximum wie-

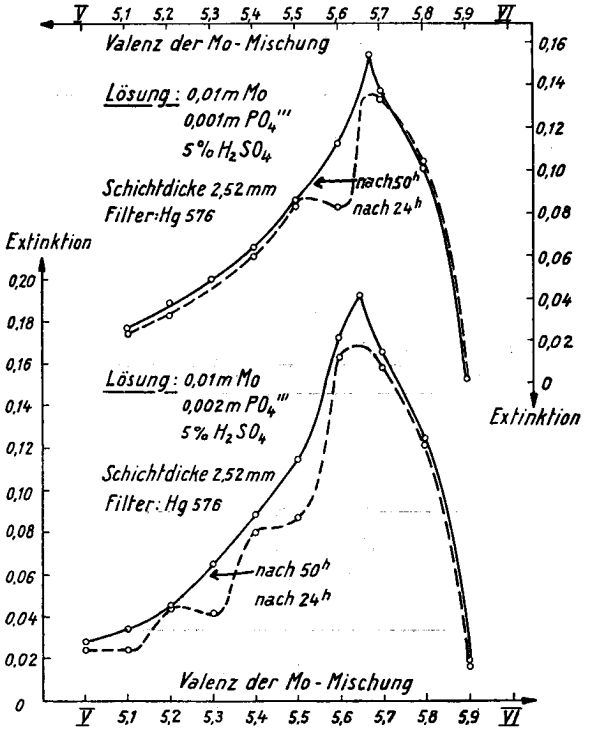


Fig. 7

derum bei 5,65, nach 50 Stunden aber hatte sich dieses in zwei Maxima aufgespalten, wobei das eine bei 5,7, das andere bei 5,5 der Molybdänvalenz lag. Daraus geht hervor, daß ein zu großer Überschuß an Phosphat die Zusammensetzung der maximalen Blaufärbung verändert.

Pyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) und Subphosphat ($Na_2H_2P_2O_6$) geben ebenfalls ein Molybdänblau. Interessant ist die verschiedene Geschwindigkeit, mit der sich die Orthophosphat-, Pyro-

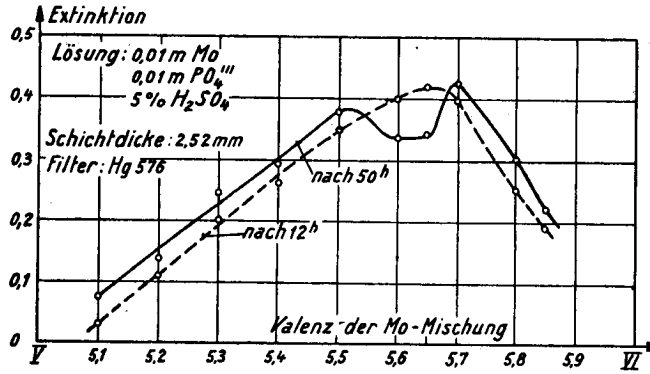

Extinktion
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Lösung: 0,01 m Mo
0,01 m PO_4'''
5% H_2SO_4
Schichtdicke: 2,52 mm
Filter: Hg 576
nach 50h
nach 12h
Valenz der Mo-Mischung
V
5,1
5,2
5,3
5,4
5,5
5,6
5,7
5,8
5,9
VI

Fig. 8

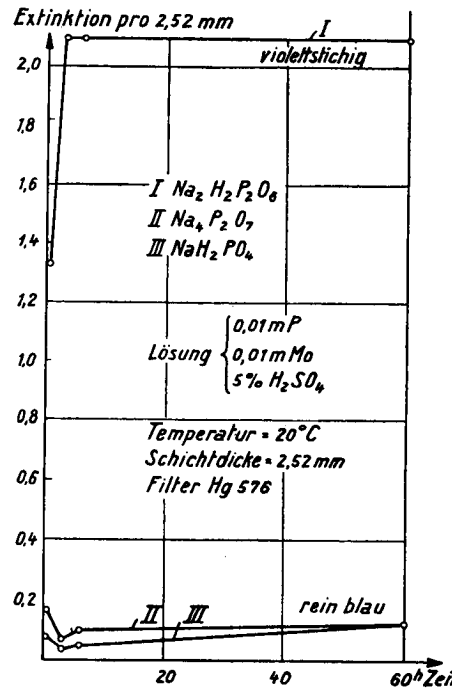

Extinktion pro 2,52 mm
I
violettstichig
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
I $Na_2H_2P_2O_6$
II $Na_4P_2O_7$
III NaH_2PO_4
Lösung
0,01 m P
0,01 m Mo
5% H_2SO_4
Temperatur = 20°C
Schichtdicke = 2,52 mm
Filter Hg 576
II
III
rein blau
20
40
60h Zeit

Fig. 9

phosphat- und Subphosphatblaufärbungen in der Kälte entwickeln. (Fig. 9.) Subphosphat wird momentan dunkelblau mit einem Stich nach violett und bleibt hernach konstant, während Orthophosphat und Pyrophosphat sich viel langsamer entwickeln. Der Unterschied in der Entwicklung von Pyrophosphat- und Orthophosphatblau tritt in der Wärme stark zutage, wobei sich das Pyrophosphatblau bedeutend rascher entwickelt. Die fertig entwickelten

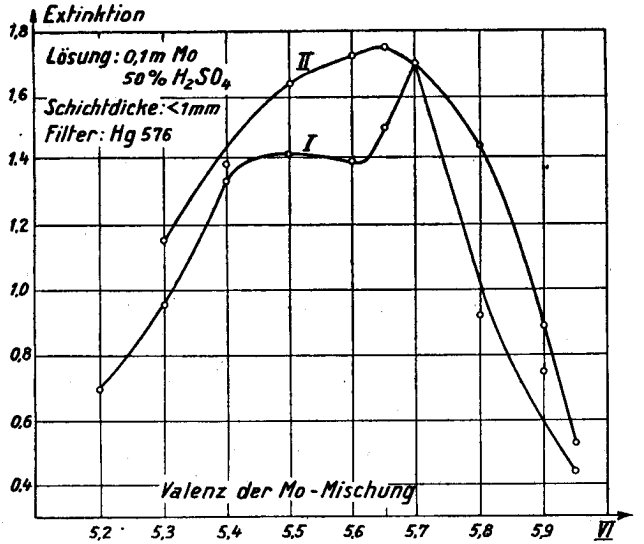


Fig. 10

Färbungen unterscheiden sich aber nicht in der Farbstärke bei gleicher Konzentration an Phosphor.

Nach demselben Prinzip wurde nun die maximale Blaufärbung des Schwefelsäure-Molybdänblaus bestimmt. Dieser Versuch konnte aber nur bei einer Mindestkonzentration von 0,07-m. Molybdän in mindestens 25-prozentiger Schwefelsäure durchgeführt werden, da beim weiteren Verdünnen mit Schwefelsäure oder Wasser der blaue Farbton in Grün umschlägt. Es wurde daher eine 0,1-m. Molybdänlösung in Schwefelsäure 1:1 hergestellt. In dieser hohen Schwefelsäurekonzentration ist natürlich auch die Reduktion schwieriger auszuführen. Durch zweimaliges rasches

Durchsaugen durch den Cadmiumreduktor konnte aber auch hier eine ca. 97-prozentige Reduktion zu 3-wertigem Molybdän erzielt werden.

Die Mo^{VI}- und die Mo^{III}-Lösung wurden ebenfalls in den schon beschriebenen Verhältnissen gemischt. Die entstandenen Färbungen waren der Konzentration entsprechend von einem tiefen Blau. Da uns keine Mikrocuvetten zur Verfügung standen, waren wir gezwungen, in die 1 mm-Cuvette noch 3 Deckgläschen zu stecken, um überhaupt noch Ablesungen machen zu können. Als Filter wurde wieder Hg 576 benutzt.

(Fig. 10.) Die bei den zwei Versuchen enthaltenen Kurvenbilder zeigen ebenfalls deutlich, daß auch beim Schwefelsäuremolybdänblau das Maximum der Blaufärbung an derselben Stelle liegt, nämlich bei Mo 5,65. Auch hier ist der stufenförmige Verlauf bei der Kurve 1 zu beobachten.

Es schien uns nun noch von Interesse, ein elektrolytisch gefälltes Molybdänblau [33]) zu untersuchen. Dazu wurde folgende Darstellungsmethode gewählt:

50 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumparamolybdat, die mit 5 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert worden war, wurden in eine mattierte Platinschale gebracht, die zugleich als Kathode geschaltet wurde. Als Anode diente eine rotierende Platinscheibe. Die Lösung wurde während 2 Stunden bei 0,4 Ampère elektrolysiert. Sie färbte sich sofort blau und nach etwa einer Stunde konnte man feststellen, daß sie von dem abgeschiedenen Niederschlag dickflüssig geworden war. Um die Konzentration des Elektrolyten stets konstant zu halten, wurde das verdampfte Wasser immer wieder ersetzt. Nach 2 Stunden wurde der Strom unterbrochen und die Lösung abkühlen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde vom Niederschlag abgegossen, dieser in wenig Wasser suspendiert und auf einer Glasnutsche abfiltriert. Dann wurde noch mit etwas Wasser nachgewaschen. Durch das Auswaschen mit Wasser geht sehr viel Molybdänblau verloren, da sich dieses in Wasser ziemlich gut löst, doch ist

[33]) An der Ausführung dieser Versuche hat sich Herr *J. Maciak* beteiligt.

dieses Auswaschen unbedingt erforderlich, da es hier nicht auf die quantitative Ausbeute an Molybdänblau ankommt, sondern nur darauf, dieses möglichst von Resten Ammonmolybdat zu befreien.

Bei einem zweiten gleichartigen Reduktionsversuch klebte sich der blaue Niederschlag unter denselben Bedingungen fest an die Schale, während er sich beim dritten Versuch wieder wie beim ersten verhielt.

Um durch die Trocknung der Substanz keine Oxydation zu verursachen, wurden die drei Proben noch in feuchtem Zustande analysiert.

Ein sehr gutes Kriterium für die Konstitution des Blaus bildet die Titration des Mo^{V}, die nachherige Reduktion des gesamten Molybdäns im Cadmiumfilter und die anschließende Titration des dadurch entstandenen Mo^{III}. Das Verhältnis des für das Mo^{V} und des für das zu Mo^{III} reduzierte Gesamtmolybdän verbrauchten Permanganats unterscheidet sich für die verschiedenen in Frage kommenden Stufen wie folgt:

Formel	Verhältnis an verbr. $KMnO_4$
Mo_3O_8	1 : 4,5
Mo_4O_{11}	1 : 6
Mo_5O_{14}	1 : 7,5
Mo_6O_{17}	1 : 9
Mo_7O_{20}	1 : 10,5

Die einzelnen Stufen sind also sehr gut zu unterscheiden. Ein anderer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das Salz zur Analyse nicht getrocknet und abgewogen werden muß, da lediglich das Verhältnis von Mo^{V} zum gesamten Molybdän eine Rolle spielt.

Die feuchten Proben wurden in 20—30 ccm Wasser gelöst, mit 1,2 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und mit 0,1-n. Kaliumpermanganat titriert. Die titrierte Lösung wurde dann 3 Mal durch einen Cadmiumreduktor durchlaufen gelassen und das auf diese Weise erhaltene Mo^{III} wiederum mit Permanganatlösung titriert. Die Titrimetrie des gesamten Molybdäns wurde durch einige gravimetrische Bestimmungen kontrolliert und bestätigt,

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Resultate:

Tabelle.

Nr.	ccm $KMnO_4$ für Mo^V	ccm $KMnO_4$ für ges. Mo^{III}	Verhältnis	Mittelwert
	I. Molybdänblau aus dem 1. Reduktionsversuch			
1	0,22	1,92	1 : 8,73	
2	0,31	2,95	1 : 9,51	
3	0,27	2,30	1 : 8,52	
4	0,41	3,70	1 : 9,03	1 : 8,95
	II. Molybdänblau aus dem 2. Reduktionsversuch			
1	0,98	8,90	1 : 9,10	
2	0,30	2,80	1 : 9,34	
3	0,33	3,15	1 : 9,55	
4	0,25	2,68	1 : 9,32	1 : 9,44
	III. Molybdänblau aus dem 3. Reduktionsversuch			
1	0,24	2,15	1 : 8,96	
2	0,19	1,70	1 : 8,94	
3	0,16	1,45	1 : 9,06	
4	0,20	1,80	1 : 9,00	1 : 8,99

Das Mittel der Mittelwerte beträgt 1 : 9,11.

Diese Bestimmungen zeigen deutlich, daß es sich auch hier um $Mo_2O_5 \cdot 4\,MoO_3$ handeln muß. (Mo_6O_{17})

Nach der Analyse wurden die feuchten Molybdänblauproben im Vakuumexsikkator zwei Tage lang getrocknet. Nach dem Zerreiben des getrockneten Produktes erschien ein dunkelblaues Pulver. Es löste sich ziemlich gut in Wasser, worin schon kleine Mengen eine marineblaue Färbung erzeugen, doch löste es sich schlecht in verdünnten Säuren, fiel aber nicht aus bei Zugabe von Säure zu einer wäßrigen Lösung. In 60—70-prozentiger Schwefelsäure löste sich das Molybdänblau erst unter Erwärmen mit grüner Farbe.

Aus wäßrigen Lösungen ließ es sich nicht ausäthern. Dies gelang nur nach Erwärmen mit etwas Natriumphosphatlösung,

wobei es offensichtlich in das Phosphorsäuremolybdänblau überging, welches sich bei Zugabe von Kochsalz ausäthern läßt. Dagegen löst sich das Molybdänblau sehr gut in Alkohol.

Molybdänblaupulver war an der Luft ziemlich beständig. Die wäßrige Lösung jedoch konnte nicht lange aufbewahrt werden, da die Farbe langsam verblaßte. Beim Kochen trat die Oxydation schon nach einer Stunde ein und die Lösung wurde vollständig entfärbt.

Seide konnte mit dem erhaltenen Molybdänblau sehr gut angefärbt werden. In einer mit Kaliumsulfat versetzten Molybdänblaulösung wurden die Seidenproben 30—40 Minuten gekocht unter Durchleiten von Kohlensäure, um eine Oxydation des Molybdänblaus zu verhindern.

Um noch weitere Schlüsse auf den Bau des Molybdänblaumoleküls zu ziehen, wurden auch p_H-Messungen unternommen. Diese wurden mit der Kompensationsmethode unter Einschaltung einer Glaselektrode durchgeführt. Die Konzentration der gemessenen Lösungen wurde jeweils titrimetrisch bestimmt.

Nr.	Konzentration g Substanz / L	p_H - Werte
1	11,30	2,067
2	0,85	2,437
3	0,50	2,661

Wie aus diesen Werten ersichtlich, ist Molybdänblau eine Säure. Es wurde auch schon vorher beobachtet, daß Lackmus von einer wäßrigen Molybdänblaulösung gerötet wird. Doch wurde befürchtet, daß von der schwefelsauren elektrolytischen Reduktion her noch Reste von Schwefelsäure in dem Molybdänblaupulver zurückgeblieben seien, die diese stark saure Reaktion verursachten.

Um dies näher zu untersuchen, wurde von einer Lösung von 500 mg Molybdänblau im Liter eine Leitfähigkeitstitration mit 0,1-n. NaOH gemacht[34]) und mit einer Titration von 0,001-n.

[34]) Gemeinsam mit Herrn *Fritz Hediger*.

H_2SO_4 und einer wäßrigen, gesättigten Lösung von MoO_3 verglichen (Fig. 11) (Proben von je 100 ccm).

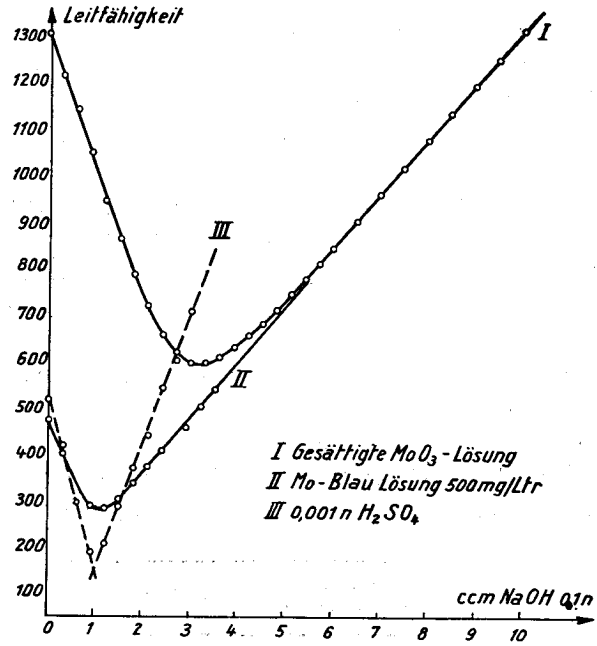


Fig. 11

Aus der Zusammenstellung der Kurven geht hervor, daß es tatsächlich Molybdänblau ist, welches die saure Reaktion verursacht, da seine Titrationskurve derjenigen von MoO_3 ganz ähnlich sieht, während der Verlauf der Schwefelsäurekurve ein ganz anderer ist. Die Titrationskurve des Molybdänblaus zeigt weiterhin, daß pro $Mo_2O_5 \cdot 4\,MoO_3$ zwei H-Atome zu neutralisieren sind.

Gefrierpunktsmessungen nach der Beckmann-Methode ergaben im Mittel ein Molekulargewicht von 436 unter der Annahme, daß die Substanz nicht dissoziiert ist. Nach den p_H-Bestimmungen dürfte dies aber der Fall sein, womit gesagt ist, daß das Molekulargewicht demnach höher sein müßte.

Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Mineralwasseranalyse wurde die kolorimetrische Bestimmung folgender Ionen untersucht:

1. Eisen als Rhodanid, als Sulfhydratverbindung, als Sulfosalicylat, als Acetylacetonat und als Brenzkatechinat.
2. Ammoniak mit Nessler Reagens in homogener Lösung.
3. Aluminium mit Eriochromcyanin R.
4. Mangan mit Formaldoxim, Benzidin, Tetra-methyl-diamino-diphenyl-methan und durch Überführung in Permanganat.
5. Kieselsäure als Silicomolybdänsäure und Silicomolybdänblau.
6. Phosphorsäure als Phosphormolybdänblau.

Es wurde der Einfluß auf die Färbungen von solchen Fremdionen studiert, welche bei der Mineralwasseranalyse besonders in Betracht kommen.

7. Durch die Bestimmung der maximalen Farbstärke von Molybdänsäure, Titansäure und Niobsäure mit Wasserstoffsuperoxyd wurde die Zusammensetzung der betreffenden Peroxyde bestimmt.
8. Es wurde das Farbmaximum bei der Bildung von Berlinerblau und Turnbullsblau bestimmt und hierbei festgestellt, daß die Extinktion von Berlinerblau als maximale Färbung etwas höher liegt als beim Turnbullsblau.
9. Durch Messung der maximalen Farbstärke wurde für die Zusammensetzung von Molybdänblau die Formel $Mo_2O_5 \cdot 4\,MoO_3$ gefunden in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung des Molybdänblaus, welches man bei der Elektrolyse schwach schwefelsaurer Molybdänblaulösungen erhält.

Lebenslauf

Ich wurde am 7. Februar 1921 in Mitlödi (Kt. Glarus) als Tochter von Dr. Harry Schaeppi und Frau Johanna geb. Bürgin geboren. Daselbst besuchte ich die Primarschule, darauf 4 Jahre die Sekundarschule in Glarus und anschließend noch 2½ Jahre die Kantonsschule Schaffhausen, wo ich auch meine Matura bestand. Im Herbst 1939 begann ich mein Chemiestudium an der Eidg. Techn. Hochschule und legte im Frühling 1943 die Diplomprüfung als Ingenieur-Chemiker ab. Seither war ich im analytisch-chemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule als Privatassistentin bei Herrn Prof. Treadwell tätig, wo ich auch die vorliegende Promotionsarbeit ausführte.