

**121. A. Thiel, Hermann Heinrich und Eitelfriedrich van Hengel: Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie, XVII. Mittel.<sup>1)</sup>: Weitere Erfahrungen mit der Absolutcolorimetrie des Eisens.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. März 1938.)

1) Nachträge zur Ferrobestimmung mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl.

Die am Schlusse der XVI. Mitteilung ausgesprochene Hoffnung, daß das Ferroreagens  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl zum Zwecke allgemeinerer Einführung in die analytische Praxis billiger geliefert werden könnte, hat sich inzwischen insofern erfüllt, als die Firma E. Merck-Darmstadt den Preis für Kleinpäckungen auf etwa die Hälfte (1 g = 7.50 RM) gesenkt und eine weitere Verbilligung beim Bezug in größeren Packungen in Aussicht genommen hat. Damit erscheint die Verwendung der Dipyridylmethode in größerem Umfange möglich. Da man zu einer Bestimmung 25 mg Dipyridyl braucht, stellt sich der Preis der einzelnen Bestimmung nunmehr auf höchstens 19 Rpf.

Ferner hat sich in besonderen Versuchen erfreulicherweise herausgestellt, daß die von anderer Seite<sup>2)</sup> angegebenen Störungen der Methode durch die Gegenwart von Mangansalzen kein ernstliches Hindernis bilden. Wir haben gefunden, daß selbst bei einem Mengenverhältnis von Mangan zu Eisen wie 100:1 die Anwendung einer an starker Mineralsäure 0.2-n. Lösung, in der die Dipyridylfärbung schon nach 15 Min. merklich abzublassen beginnt, unnötig ist. Man kommt vielmehr auch hier mit Lösungen aus, deren Säurestufe zwischen 4 und 7 liegt, d. h. z. B. mit acetatgepufferten Lösungen, in denen sich das Molverhältnis Essigsäure:Natriumacetat zwischen den Werten 5 und 0.005 hält. In diesem Stufenbereiche ist die Dipyridylfärbung stundenlang unverändert haltbar. Eine Lösung von dem angegebenen Stufenintervall ist gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange dagegen noch nicht deutlich sauer (bei Stufe 4 nur schwache Verfärbung nach Orange).

Statt des in der XVI. Mitteilung als Reduktionsmittel zur Überführung von Ferrisalz in Ferrosalz empfohlenen Hydrosulfits, das gelegentlich Störungen durch Schwefelausscheidung bewirken kann, verwendet man zweckmäßiger entweder Sulfit oder Hydrochinon (Hydroxylamin hat sich nicht bewährt). Sulfit ist in allen Fällen verwendbar, in denen die Reduktion in schwach (oder stark) saurer Lösung erfolgen kann. In neutraler Lösung ist seine Reduktionswirkung unzureichend, in alkalischer überhaupt praktisch gleich Null. Ausnahmen bilden Lösungen, die Oxalat, Citrat oder Phosphat enthalten; hier ist Hydrochinon zu verwenden, da die Reduktion mit Sulfit in diesen Fällen behindert ist. Umgekehrt darf man Hydrochinon nicht in tartrathaltigen Lösungen benutzen, weil sich hier eine Eigenfärbung des Hydrochinons bildet. Eigenfärbungen gibt Hydrochinon allgemein auch in alkalischen (eben erkennbar auch in neutralen) Lösungen, so daß die auch in diesen Reaktionsgebieten vorhandene genügende Reduktionskraft des Hydrochinons nicht ausgenutzt werden kann.

<sup>1)</sup> XVI. Mittel. B. 70, 2491 [1937].

<sup>2)</sup> F. Feigl, P. Krumholz u. H. Hamburg, Ztschr. analyt. Chem. 90, 199 [1932].

Man arbeitet am besten grundsätzlich in essigsaurer Lösung, ganz gleich, ob man als Reduktionsmittel Sulfit oder Hydrochinon verwendet, d. h. man stumpt vorhandene starke Mineralsäure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Acetat ab. Ein Überschuß von Acetat (man benutzt zweckmäßig eine 50-proz. Lösung von Ammoniumacetat) bis zum Dreifachen der äquivalenten Menge schadet nichts.

## 2) Die Phenanthrolinmethode.

Wie mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl bildet Ferroion auch mit *o*-Phenanthrolin einen stabilen Komplex von der Zusammensetzung  $(\text{Fe}^{\text{II}}.R_3)^{++}$ , worin R entweder Dipyridyl oder Phenanthrolin sein kann<sup>3)</sup>. Der Phenanthrolin-komplex zeigt ein etwas gelblicheres Rot und ist noch farbstärker als der Dipyridylkomplex (im Extinktionsmaximum um rund 30%); er ist daher als besonders geeignet zur Messung kleinster Eisenkonzentrationen empfohlen worden<sup>4)</sup>.

Das Maximum der Extinktionskurve liegt nach unseren Messungen bei 510  $\mu$ , also fast genau beim Schwerpunkte des Filters SF 5 (509  $\mu$ ). Das Beersche Gesetz erwies sich bis hinauf zu Ferrokonzentrationen von 0.2 mg/100 ccm als streng gültig. Es empfiehlt sich, zur Messung stets bis auf diesen Gehalt (oder noch weiter) zu verdünnen, d. h. zunächst eine rohere Probemessung auszuführen und nötigenfalls nach deren Ergebnis zur endgültigen Messung eine Verdünnung in den angegebenen Grenzen herzustellen.

Die abgestimmte Schichtdicke (für SF 5) beträgt 25.0 mm; dann entspricht jedes cm Graulösung einem Ferrogatehalte von 0.1 mg/100 ccm. Man kann also, wenn man mit der zwanzigfachen Schichtdicke = 50 cm mißt, noch 5  $\gamma$ /100 ccm Eisen genau messen und 0.5  $\gamma$ /100 ccm (oder 0.4  $\gamma$  in absoluter Menge) sicher nachweisen. Damit zeigt sich die Phenanthrolinmethode gegenüber der Dipyridylmethode an Empfindlichkeit etwas (um rund 25%) überlegen.

Arbeitsvorschrift und Kosten. Hinsichtlich der Reduktion von Ferrieisen zu Ferroeisen gilt auch für die Bestimmung mit Phenanthrolin das, was oben in Abschnitt 1) gesagt wurde. Zu erwähnen ist hierbei, daß Hydrochinon in ammoniakalischer Lösung (eben erkennbar auch noch in neutraler Lösung) mit Phenanthrolin unter Bildung einer braunen, gegen Säure stabilen Färbung reagiert. Man darf also bei Verwendung von Hydrochinon als Reduktionsmittel das Phenanthrolin keinesfalls vor dem Ansäuern der Lösung zugeben.

Die auf Eisen zu untersuchende Lösungsprobe wird essigsauer gemacht (stärker saure Lösungen durch Zugeben von 50-proz. Ammonacetat), mit 5 ccm einer etwa 5-proz. Natriumsulfitlösung (oder 5 ccm einer 2-proz. Hydrochinonlösung) reduziert, mit 3 ccm einer 1-proz. Lösung von *o*-Phenanthrolinhydrochlorid versetzt und zur vollen Entwicklung der Farbe<sup>5)</sup>

<sup>3)</sup> F. Blau, Monatsh. Chem. **19**, 647 [1898].

<sup>4)</sup> L. Heilmeyer u. K. Plötner: „Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit“, Gustav Fischer, Jena 1937. Bei der Bestimmung kleinster Eisenmengen sollte womöglich immer mit Sulfit reduziert werden.

<sup>5)</sup> s. die reaktionskinetischen Untersuchungen von H. Logemann, Marburger Sitzungsber. **69**, 60 [1934].

10 Min. stehengelassen. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm wird mit Filter SF 5 absolutcolorimetriert.

Hydrochinon wird benutzt bei Gegenwart von Phosphorsäure (in einem Molverhältnis  $\text{PO}_4:\text{Fe} > 100$ ), ferner bei Anwesenheit von Oxalsäure und Citronensäure (bei Weinsäure wird Sulfit benutzt).

Oxalsäure und namentlich Citronensäure stören die Färbung mit Phenanthrolin schon im Verhältnis 100:1 gegenüber Eisen merklich, dürfen also nicht in derartigen Mengen vorhanden sein, während Weinsäure noch im Mengenverhältnis 10000:1 (gegenüber Eisen), d. h. bei Konzentrationen von 1 g/100 ccm, keine ungünstige Wirkung zeigt.

Die Ferro-Phenanthrolinfärbung ist tagelang unverändert haltbar.

Da das Gramm Phenanthrolin-hydrochlorid in Kleinpackung 4 RM, in größeren Packungen etwa 3 RM kostet (bei Merck), stellt sich nach obiger Arbeitsvorschrift der Preis der einzelnen Eisenbestimmung auf 9 bis 12 Rpf., also etwas günstiger als bei der Dipyridylmethode.

Selbstverständlich ist auch nach der Phenanthrolinmethode eine Bestimmung von Ferrosalz neben Ferrisalz möglich, da letzteres (in der nicht reduzierten Lösung) die Ferrofärbung ebensowenig stört wie beim Dipyridylkomplex.

Störung durch andere anorganische Stoffe: Von anderweitigen Elementen, die man oft neben Eisen trifft, sind als ohne Einwirkung auf die Ergebnisse der Phenanthrolinmethode festgestellt worden: Silicium (als Kieselsäure), Phosphor (als Phosphorsäure), Titan, Aluminium, Zink, Blei, Silber, Magnesium, Mangan, Nickel und Kupfer (in Mengen bis zum Tausendfachen der Eisenmenge). Kupfer bildet zwar unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift selbst einen farbigen Komplex; dieser ist aber grünlich und besitzt bei 509m $\mu$  keine merkliche Extinktion. Dagegen stört Kobalt infolge der Entstehung eines gelben Komplexes erheblich; es darf nicht in Mengen von mehr als dem Fünffachen der Eisenmenge zugegen sein, wenn die Fehler 1% nicht übersteigen sollen.

### 3) Die Rhodanmethode (Ausschüttelverfahren).

Mit dieser in der XVI. Mitteilung nur kurz erwähnten Methode haben wir inzwischen ausreichende eigene Erfahrungen gesammelt. Wir können die von anderer Seite<sup>6)</sup> gemachten Angaben über die Empfindlichkeit bestätigen, müssen aber hervorheben, daß nicht nur die Umständlichkeit des Verfahrens, die man auch ohne eigene praktische Erfahrung damit schon von vornherein überblickt, sondern vor allen Dingen die Unannehmlichkeiten des Arbeitens mit den benutzten, gegenüber der Haut und den Meßapparaten sehr aggressiven Lösungen und nicht zum wenigsten die aus der Leichtflüchtigkeit des Äthers sich ergebenden Fehlermöglichkeiten uns in der ablehnenden Haltung gegenüber dieser Methode nur noch bestärkt haben. Wer einmal damit gearbeitet hat, kehrt reumütig zu Dipyridyl oder Phenanthrolin zurück!

<sup>6)</sup> H. Ginsberg, Metallwirtschaft 16, 1109 [1937].