

Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass das Vogelgehirn ausserordentlich reich an Cholin-esterase ist, wie aus dem Vergleich mit dem Gehirn von Mensch und Rind hervorgeht, und dass ein grosser Unterschied der Verhältnisse von Stamm-Esterase zu Hemisphären-Esterase zwischen Mensch und Vogel besteht.

Wir danken Frau Dr. med. *R. Stern* und Frl. *L. Huber* für wertvolle Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Physiologisch-chemisches Institut, Laboratorium der med.  
Klinik und zoologische Anstalt der Universität Basel.

## 170. Über die Bestimmung kleinster Eisengehalte in Aluminium mittels der photoelektrischen Feinkolorimetrie<sup>1)</sup>

von *M. Kofler* und *H. v. Halban*.

(14. X. 39.)

Bei der spektralanalytischen Bestimmung von Eisen und Silicium stiessen wir auf die Notwendigkeit, zunächst Elektroden von genau bekanntem Gehalt zu verwenden. Für Eisen konnte die Bestimmung des Gehaltes befriedigend durchgeführt werden, wie unten gezeigt wird. Die Versuche mit Silicium sind noch im Gang. Es gelang spektralanalytisch<sup>2)</sup>, diese beiden Elemente bei Gehalten

<sup>1)</sup> Diese Veröffentlichung bildet einen Auszug aus einem Teil der im Februar 1938 eingereichten Dissertation des Erstgenannten. Es war beabsichtigt, die Ergebnisse erst zu veröffentlichen, wenn auch die entsprechenden Resultate der Bestimmung von Silicium mitgeteilt werden konnten. Bei der Bestimmung kleiner Silicium-Gehalte haben sich jedoch grosse Schwierigkeiten ergeben, deren Überwindung voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Inzwischen ist eine Arbeit von *R. Bauer* und *J. Eisen*<sup>3)</sup> erschienen, in der über die photoelektrische Bestimmung von Eisen in Aluminium und Aluminiumlegierungen mit Sulfosalicylsäure berichtet wird. Es handelt sich dort um Eisengehalte der Grössenordnung 0,5%; ferner eine Veröffentlichung von *P. Urech*<sup>4)</sup> über die kolorimetrische Bestimmung von Eisen in Aluminium mit Sulfosalicylsäure und Kaliumrhodanid (zum Teil unter Verwendung eines *Pulfrich'schen* Photometers).

Als „Feinkolorimetrie“ wird der spektrophotometrische Vergleich zweier Lösungen bezeichnet, bei denen durch entsprechende Wahl von Konzentration und Schichtdicke die Extinktionen sich nur sehr wenig unterscheiden. Vgl. *H. v. Halban* und *L. Ebert*<sup>5)</sup>, *G. Kortüm* und *H. v. Halban*<sup>6)</sup> sowie *G. Kortüm*<sup>7)</sup>.

<sup>2)</sup> Wir verzichten darauf, den spektralanalytischen Teil der Dissertation zu veröffentlichen, da inzwischen von verschiedenen Seiten über ähnliche Untersuchungen berichtet wurde.

<sup>3)</sup> *Bauer, R.* und *Eisen, J.*, *Z. angew. Ch.* **52**, 459 (1939).

<sup>4)</sup> *Urech, P.*, *Helv.* **22**, 322 (1939).

<sup>5)</sup> *Halban, H. v.* und *Ebert, L.*, *Z. physikal. Ch. [A]* **112**, 359 (1924).

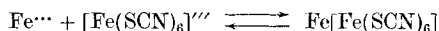
<sup>6)</sup> *Kortüm, G.* und *Halban, H. v.*, *Z. physikal. Ch. [A]* **170**, 212 (1934).

<sup>7)</sup> *Kortüm, G.*, *Z. angew. Ch.* **50**, 193 (1937).

zwischen 0,05% und 2% mit einer Genauigkeit von weniger als  $\pm 10\%$  zu bestimmen, falls genügend Testelektroden von genau bekanntem Gehalt zur Verfügung stehen. Im Falle von Silicium mussten wir uns auf die Angaben der Lieferfirma stützen. Den genauen Gehalt an Eisen haben wir mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen photoelektrischen Methode bestimmt. Anschliessend haben wir diese Methode ausgedehnt auf die Bestimmung von Eisen in Raffinal (reinstes Aluminium) mit Eisengehalten bis hinab zu 0,0001%.

Die photoelektrische Bestimmung kleiner Mengen von Eisen als Rhodanid wurde zuerst von *H. v. Halban* und *E. Zimpelmann*<sup>1)</sup> beschrieben. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung von Eisen in Aluminium.

Kolorimetrische Methoden, die auf einem Vergleich von Lösungen verschiedener Schichtdicke beruhen, sind hier streng genommen unzulässig, weil in einer wässrigen Lösung von Eisenrhodanid ein Gleichgewicht vorliegt. Nach *H. J. Schlesinger* und *H. B. van Valkenburgh*<sup>2)</sup> handelt es sich um die Reaktion



wo sowohl das komplexe Ion, als auch die komplexe Molekel Träger der roten Farbe sind. Trotzdem sind solche Methoden zulässig, falls man annähernd gleiche Schichtdicken verwendet.

Nach der Methode von *v. Halban* und *Zimpelmann*<sup>3)</sup> werden die Lösungen unbekanntes Gehaltes „eingegabelt“, das heisst, man entnimmt einer Reihe von Testlösungen und der unbekanntes Lösung eine gleiche Menge und versetzt sie mit der gleichen Menge Kaliumrhodanid. Die zwei Testlösungen, zwischen welchen die Unbekannte liegt, und letztere werden spektralphotometrisch verglichen.

## 1. Die Analyse von Aluminium mit einem Eisengehalt von mehr als 0,05%.

Das Messverfahren. (Die nähere Beschreibung der Apparatur findet sich in der Diss. von *H. W. Seligman*<sup>4)</sup>). Als Lichtquelle dient eine 200 W. Mazda-Kinolampe, die in einem Kasten eingebaut ist. Durch eine kreisrunde Öffnung wird ein Lichtbündel ausgeblendet, welches nach Durchlaufen eines Grünfilters (Wrattenfilter Nr. 75) auf eine unter 45° geneigte Glasplatte fällt und so in zwei Teile zerlegt wird. Der durchgelassene Teil durchläuft einen Graukeil, dann das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte *Baly*-Rohr und trifft endlich auf eine Sperrschichtphotozelle. Durch Linsen und Blenden wird dafür gesorgt, dass alles Licht, welches auf die Zelle fällt, das *Baly*-Rohr passiert hat. Der von der Glasplatte reflektierte Teil fällt auf eine andere Sperrschichtphotozelle. Die Zellen, mit ihren gleichnamigen Polen verbunden, bilden einen Stromkreis, in welchem sich ein Drehspulengalvanometer befindet.

<sup>1)</sup> *Halban, H. v. und Zimpelmann, E.*, Z. El. Ch. **34**, 387 (1938).

<sup>2)</sup> *Schlesinger, H. J. und Valkenburgh, H. B. van*, Am. Soc. **53**, 1212 (1931).

<sup>3)</sup> *Halban, H. v. und Zimpelmann, E.*, Z. El. Ch. **34**, 387 (1938).

<sup>4)</sup> *Seligman, H. W.*, Diss. Zürich 1937.

Um zwei Lösungen von annähernd gleicher Konzentration an absorbierendem Stoff zu vergleichen, geht man wie folgt vor. Das *Baly*-Rohr wird mit der 1. Lösung gefüllt bis zu einer bestimmten Schichtdicke  $d_1$ , und der Graukeil so eingestellt, dass der Lichtfleck des Galvanometers nahe bei der Stelle liegt, die er bei Stromlosigkeit einnimmt. Hat er eine stabile Lage eingenommen, so bringt man an seine Stelle eine Marke. Hierauf wird die Lösung mit einer Wasserstrahlpumpe aus dem *Baly*-Rohr gesogen, dieses mit der zweiten Lösung gefüllt und nun die Schichtdicke so lange verändert, bis der Lichtfleck wiederum die alte Lage einnimmt. Bei Gültigkeit des *Beer*-schen Gesetzes erfüllen dann Konzentration und Schichtdicken die Relation  $c_1 d_1 = c_2 d_2$ . Die Messung wird im Dunkeln vorgenommen. Zum Ablesen, Füllen usw. dient ein 2 V. Lämpchen. In der Werkstatt des Instituts wurde ein Mechanismus konstruiert, welcher es ermöglicht, durch Drehen einer Spindel die Schichtdicke zu variieren und ihre Grösse auf einer Trommel bis auf 0,01 mm genau abzulesen. Da die Farbe des Eisenrhodanids nicht beständig ist, stellt man beide Lösungen im Abstand von zwei Minuten her und misst sie sofort im gleichen Zeitintervalle. Ein Körnchen Kaliumpersulfat trägt wesentlich zur Stabilisierung der Farbe bei<sup>1)</sup>.

Zunächst war die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Dazu wurden, ausgehend von einer Stammlösung, durch Verdünnen zwei Lösungen von ca. 3 mg, resp. 2,7 mg Eisen pro kg hergestellt, die überdies noch 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure enthielten.

Nachstehend die Analysenresultate:

Schichtdicken gleicher Extinktion:

	Lösung No. 1	Lösung No. 2
1. Messung . . . . .	2,698 cm	3,000 cm
2. „ . . . . .	2,693 „	3,000 „
3. „ . . . . .	2,687 „	3,000 „
Mittel . . . . .	2,693 „	

Gemäss der Einwage hätte sich für die Lösung No. 1 eine Schichtdicke von

$$d_1 = d_2 \cdot \frac{c_2}{c_1} = 2,698 \text{ cm}$$

ergeben sollen mit  $d_2 = 3,000 \text{ cm}$ ; der Fehler beträgt also weniger als 1 %.

Erfahrungsgemäss wird die Eisenrhodanid-Reaktion durch viele Stoffe gestört. Da die zu analysierenden Proben in Salzsäure aufgelöst werden, ist es erforderlich, zu wissen, ob kleine Abweichungen im Salzsäure-Gehalt zu grossen Fehlern Anlass geben könnten. Zu diesem Zweck wurden drei Lösungen von ca. 3 mg Eisen und den Salzsäure-Mengen 25, 50 und 100 cm<sup>3</sup> pro Liter miteinander verglichen. Es ergaben sich Abweichungen von weniger als 1 %. Dieses Resultat ist bemerkenswert, weil die andern bekannten kolorimetrisch verwendeten Eisenreaktionen (z. B. diejenige mit Sulfosalicylsäure) sehr empfindlich gegen Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration sind.

<sup>1)</sup> *Stockes und Cain, Am. Soc. 29, 409 (1907).*

Der Einfluss von Aluminiumchlorid auf die Eisenrhodanid-Reaktion wird später eingehend besprochen werden. Für die Analyse der hier in Frage stehenden Proben mit Eisengehalten von mehr als 0,05% besagt das dort erhaltene Resultat, dass ein Zusatz von Aluminiumchlorid zu den Vergleichslösungen völlig unnötig ist.

Die Analyse wird wie folgt vorgenommen: Mit der Bleischere wird von der jeweiligen Probe ein Stück abgetrennt, mit Salzsäure einige Zeit gewaschen und getrocknet, hierauf in so viel Salzsäure gelöst und verdünnt, dass die fertige Lösung 3 mg resp. 1 mg Eisen pro Liter enthält, je nachdem der Eisengehalt des Aluminiums über oder unter 0,3% liegt. Die Lösungen werden mit Kaliumpersulfat unter Erwärmen oxydiert. Die Vergleichslösungen von 3 mg resp. 1 mg Eisen und 50 cm<sup>3</sup> Salzsäure pro Liter werden bereitet durch Verdünnen einer Stammlösung, die durch Oxydation von *Mohr'schem* Salz mit Kaliumpersulfat hergestellt wird.

Um die Reproduzierbarkeit der Methode darzutun, seien drei Beispiele von Analysen angeführt:

Probe	A	B	C
1. Messung	0,351%	0,355%	0,536%
2. Messung	0,354%	0,357%	0,539%

## 2. Die Analyse von „Reinaluminium“ mit einem Eisengehalt von 0,01 bis 0,0001%<sup>1)</sup>.

Die Analyse von „Reinaluminium“ stellt an die Reinheit der verwendeten Reagenzien ungewöhnliche Forderungen und verlangt eine eingehende Untersuchung über eine möglicherweise stattfindende Beeinflussung der Eisenrhodanid-Reaktion durch Aluminiumchlorid. Es ist zu entscheiden, ob den Vergleichslösungen Aluminiumchlorid zuzufügen ist oder nicht. Die Konzentration an Aluminiumchlorid ist bei diesen eisenarmen Sorten sehr gross, wie folgende Rechnung zeigen möge: Der Eisengehalt der Probe betrage 0,001% und die zu messende Lösung soll 0,1 mg Eisen pro L enthalten. (Bei diesem Gehalt ist die Rotfärbung durch Rhodanidzusatz bei einer Schichtdicke von wenigen cm vom Auge gerade noch wahrnehmbar.) Man hat also 10 g Aluminium aufzulösen und auf 1 Liter zu verdünnen. Die Vergleichslösung enthält dann 90 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O/L}$ , falls sie in bezug auf Aluminium die gleiche Zusammensetzung wie die zu analysierende Lösung haben soll. Um den Einfluss von Aluminiumchlorid auf die Eisenrhodanid-Reaktion zu untersuchen, wird man relativ grosse Eisenkonzentrationen wählen, weil dann ein Eisengehalt des verwendeten Aluminiumchlorids zu vernachlässigen ist. Das reinste käufliche Aluminiumchlorid scheidet aber sogar bei relativ grossen Eisenkonzentrationen aus, wie eine qualitative Probe zeigt:

<sup>1)</sup> An sich würde die photoelektrische Methode die Bestimmung von noch viel kleineren Eisenmengen gestatten. Die Grenze wird nicht durch diese Methode gesetzt, sondern durch den Eisengehalt der verwendeten Reagenzien.

Das Präparat von *Merck* („Präparat für wissenschaftliche Zwecke“) verrät schon durch seine gelbe Farbe einen grossen Eisengehalt, aber auch das von *Kahlbaum* („reinst für wissenschaftliche Zwecke“) genügt den Anforderungen an Reinheit nicht, da es mit Rhodanid eine deutliche Rotfärbung gibt.

Reinigung von Aluminiumchlorid. Käufliches Aluminiumchlorid wird in Wasser bis zur Sättigung gelöst, filtriert und in das Filtrat so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis es daran gesättigt ist. Der grösste Teil des gelösten Salzes fällt so wieder aus. Den Salzsäurestrom erzeugt man durch Erhitzen von konzentrierter Salzsäure. Das Gas wird durch eine Waschflasche mit konzentrierter Salzsäure geleitet. Das in die Salzlösung eintauchende Rohr soll mindestens 2 cm weit sein, weil es sich sonst leicht verstopft. Vorsichtshalber wird ein umgebogener Glasstab in das Rohr von unten eingeführt, der von aussen bewegt werden kann. Das ausgefallene Salz wird mit reiner, konz. Salzsäure geschüttelt, filtriert, in destilliertem Wasser gelöst und noch zweimal durch Salzsäuregas gefällt. Es ist dann schneeweiss und zeigt mit Kaliumrhodanid keine Spur einer Rotfärbung.

Reinigung von Salzsäure. Auch die reinste käufliche Salzsäure (*Kahlbaum* „pro Analyse mit Garantieschein“) genügt den Anforderungen an Reinheit nicht, wie folgende Rechnung zeigen möge: Zur Auflösung von 1 g Aluminium braucht man ca. 11 g konzentrierte Salzsäure, also 11 mal mehr als Aluminium. Der Eisengehalt der Salzsäure soll gemäss Garantieschein höchstens  $3 \times 10^{-5}\%$  betragen. Rechnet man mit diesem Wert, so enthalten die 11 g Säure möglicherweise  $3,3 \times 10^{-6}$  g Eisen, während 1 g „Reinaluminium“  $10^{-5}$  g enthält, also nur dreimal mehr. (Wir legen der Rechnung eine Sorte von 0,001 % Eisengehalt zugrunde.) Würde man aber, um gleich viel Eisen einzuschleppen, zur Vergleichslösung die gleiche Menge Salzsäure fügen, wie zur Auflösung des Aluminiums verbraucht wird, so wären die zu vergleichenden Lösungen sehr verschieden stark sauer, es sei denn, dass man beide Lösungen noch mit viel mehr Salzsäure versetzt; das ist aber bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten kolorimetrischen Methode unzulässig. Bei dieser werden zwei Lösungen verschiedener Schichtdicke verglichen. Gleiche Extinktion erhält man, Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes vorausgesetzt, für

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{c_2 + c}{c_1 + c'}$$

wo  $c$  sich auf die Eisenkonzentration bezieht, welche aus der Salzsäure stammt. Nur wenn diese relativ zu den zu vergleichenden Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  klein ist, gilt allgemein die Beziehung

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{c_2}{c_1}$$

auf Grund derer die Analyse durchgeführt wird. In einem Spezialfall gelangt man allerdings auch bei beliebig grossem  $c$  zu einem richtigen Resultat: Wenn zufällig  $d_1 = d_2$  ist, dann folgt  $c_1 = c_2$  unabhängig von der Grösse von  $c$ . Von dieser Erkenntnis macht jene kolorimetrische Methode Gebrauch, die Lösungen gleicher Schichtdicke vergleicht und gleiche Extinktion von zu analysierender Lösung und Testlösung erreicht durch Zutropfen einer konzentrierten Eisenlösung von bekanntem Gehalt zur Testlösung, welche gleiche Schichtdicke und die gleichen Verunreinigungen enthält, wie die zu analysierende Lösung.

Die Reinigung der Salzsäure geschieht durch zweimalige Destillation in einer Glasschliffapparatur. Bei der ersten Destillation werden alle Spuren von Eisen aus der Kühlvorrichtung und dem Auffanggefäss entfernt; das Destillat ist schon so rein, dass ein Kriechen oder Spritzen bei der zweiten Destillation nur eine nicht mehr nachweisbare Eisenmenge in das endgültige Destillat zu bringen vermöchte. Die Gefässe zum Aufbewahren der Säure werden mehrere Stunden lang mit konz. Salzsäure gereinigt. Die Apparatur ist während der Destillation durch Trichter und Filtrierpapier vor dem Zutritt von Staub zu schützen.

Um eine obere Grenze des Eisengehaltes der so hergestellten Salzsäure (destilliert wird das 20-proz. konstant siedende Gemisch) festzulegen, wurde eine Testlösung bereitet, durch Verdünnen einer Lösung von 1 cm<sup>3</sup> Eisenlösung (Gehalt: 7,55 mg Eisen/L) und 50 cm<sup>3</sup> gereinigter Salzsäure auf 500 cm<sup>3</sup> und diese verglichen mit einer in bezug auf Salzsäure gleich konzentrierten Lösung, jedoch ohne Eisenzusatz. Beide Lösungen wurden mit 40 cm<sup>3</sup> Kaliumrhodanidlösung versetzt und nacheinander in einem Rohr von 120 cm Länge verglichen. Die Lösung mit Eisenzusatz war stark gelbrot, die andere vollkommen farblos. Der Eisengehalt, welcher aus der Salzsäure stammt, muss nach unserer Erfahrung mindestens 10mal kleiner sein (wahrscheinlich viel kleiner) als die zugesetzte Eisenmenge von  $7,55 \times 10^{-6}$  g. 1 L Säure dürfte daher viel weniger als  $10^{-5}$  g Eisen enthalten, der Eisengehalt also unter  $10^{-6}\%$  liegen.

Die Messanordnung. Da es sich um die Messung sehr kleiner Extinktionen handelt, bei Wellenlängen (maximale Absorption bei 490 m $\mu$ ), wo die Sperschicht-Photozelle recht unempfindlich ist, schien es ratsam, mit der Zweizellen-Anordnung nach v. Halban und Siedentopf<sup>1)</sup> zu arbeiten, bei der Alkaliphotozellen verwendet werden. (Die Beschreibung der gegenüber der ursprünglichen Apparatur verbesserten Anordnung findet sich nebst Angaben betreffend die ältere Literatur in einer Arbeit von G. Kortüm und H. v. Halban<sup>2)</sup> und in einem zusammenfassenden Bericht von G. Kortüm<sup>3)</sup>). Hier wird ein paralleles Lichtbündel durch ein Wollaston-Prisma in zwei divergierende, po-

1) Halban, H. v. und Siedentopf, K., Z. physikal. Ch. [A] **100**, 208 (1922).

2) Kortüm, G. und Halban, H. v., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934).

3) Kortüm, G., Z. angew. Ch. **50**, 193 (1937).

larisierte Teile geteilt, von denen einer durch *Baly*-Rohr und Nicol läuft, um auf die erste Zelle zu fallen, während der andere Teil durch ein Prisma unmittelbar auf die zweite Zelle gelenkt wird. Die Zellen befinden sich im Kreis: Erde — Trockenbatterie 1. Zelle — Einfadenelektrometer — 2. Zelle — Erde. Als Lichtquelle dient eine 200 W. Kinolampe oder eine Quecksilberdampflampe. Bei Verwendung der ersteren wurde durch einen Monochromator blaugrünes Licht, bei Verwendung der Quecksilberdampflampe die Liniengruppe bei  $436\text{ m}\mu$  ausgefiltert. Unter der Annahme, dass das *Beer*'sche Gesetz hier gilt, ist man, da durch Variation der Schichtdicke auf gleiche Extinktion eingestellt wird, von der Monochromasie des verwendeten Lichtes unabhängig. Wichtig ist aber, dass alles auf die erste Zelle auftretende Licht das *Baly*-Rohr bei jeder Schichtdicke durchläuft.

Man füllt das *Baly*-Rohr mit der Vergleichslösung und verändert die Batteriespannung oder die Nicol-Stellung so lange, bis der Ausschlag des Elektrometer-Fadens Null wird. Dann wechselt man die Testlösung gegen die zu analysierende Lösung annähernd gleicher Konzentration aus und variiert die Schichtdicke des *Baly*-Rohres, bis der Elektrometer-Faden wieder den Ausschlag Null gibt. Alle übrigen Operationen sind denen bei der Sperrschicht-Zellen-Anordnung gleich.

Prüfung des Salzeinflusses. Die Prüfung wurde vorgenommen durch Vergleich von zwei Lösungen, die beide ca. 5 mg Eisen und  $100\text{ cm}^3$  reine Salzsäure (20-proz.) pro L enthielten, die zweite Lösung jedoch noch 100 g gereinigtes Aluminiumchlorid. Die genauen Eisenmengen verhielten sich gemäss Einwage wie 102,9 zu 104,1. Gleiche Extinktion ergab sich im ersten Versuch bei den Schichtdicken:

	1. Lösung	2. Lösung
1. Versuch . . .	1,000 cm	0,990 cm
2. Versuch . . .	1,012 cm	1,000 cm

Daraus berechnet sich ein Konzentrationsunterschied von 1% in Übereinstimmung mit der Einwage.

Die bei dem beschriebenen Versuch zugesetzte Aluminiummenge ist ca. 10% grösser als die, welche zugesetzt werden müsste, wenn eine Legierung von 0,001% Eisengehalt zu einer Lösung aufgelöst wird, die 0,1 mg Eisen pro L enthält. Die Prüfung haben wir an einer Lösung vorgenommen, die 50 mal eisenreicher ist, doch dürfte sich das Ergebnis dadurch kaum anders gestalten. Es ergibt so die Berechtigung, bei Lösungen, die nicht mehr als 10 g Aluminium pro L enthalten, von einem Zusatz von Aluminiumchlorid zur Vergleichslösung abzusehen.

Im Hinblick auf die Analyse noch eisenärmerer Sorten (Grössenordnung  $10^{-4}\%$ ) wurde noch ein analoger Versuch ausgeführt unter Zusatz von 500 g Aluminium zu 1 L Lösung. Die Eisengehalte verhielten sich wie 102,9 zu 98,6. Gleiche Extinktion ergab sich bei den Schichtdicken:

	1. Lösung	2. Lösung
1. Versuch . . .	1,000 cm	1,140 cm
2. Versuch . . .	1,000 cm	1,142 cm

Hieraus ergibt sich, dass der Zusatz von Aluminiumchlorid in der angegebenen Menge einen Fehler von ca. 10 % im Sinne einer zu kleinen Eisenkonzentration bewirkt. Obgleich der allfällige Salzeffekt des Aluminiumchlorids unbekannt ist, darf man daraus wohl schliessen, dass das verwendete Aluminiumchlorid ausserordentlich arm an Eisen war. Bei einem Gehalt von 0,001 % und weniger ist ein Fehler von 10 % aber als klein zu bezeichnen.

Da bei den folgenden Analysen viel kleinere Extinktionen verglichen werden, als dies bei der Analyse der Testelektroden der Fall war, musste die Empfindlichkeit der Methode erneut geprüft werden. Dazu wurden, ausgehend von einer Stammlösung durch Verdünnen zwei Vergleichslösungen von 0,05 bzw. 0,06 mg Eisen pro L hergestellt, die sich genau um 20 % unterschieden. Die Schichtdicke der verdünnteren Lösung wurde zu 4,500 cm gewählt. Bei Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes hätte sich dann als Schichtdicke der konzentrierteren Lösung gleicher Extinktion 3,750 cm ergeben sollen. Statt dessen ergaben drei aufeinanderfolgende Messungen: 3,725, 3,815 und 3,725 cm. Der maximale Fehler beträgt also im Bereich dieser kleinen Konzentration und bei Schichtdicken, die sich um 20 % unterscheiden, noch 2 %. Die Grösse der Extinktion bei diesen Messungen bestimmt sich wie folgt: Man füllt das *Baly*-Rohr bei der Schichtdicke  $d$  mit Lösung und kompensiert die Photoströme durch die Spannung an den Zellen, dabei sei  $a_1$  der Winkel der Nicolstellung gegenüber deren Parallelstellung. Hierauf ersetzt man die Lösung durch Wasser und kompensiert mit dem Nicol: der Winkel sei  $a_2$ . Dann gilt:

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log \frac{\cos^2 a_2}{\cos^2 a_1}$$

Bei einer Konzentration von 0,05 mg Eisen pro L und einer Schichtdicke von 4 cm ergibt sich:  $E = 0,05$  für blaugrünes Licht, wie es bei den Analysen verwendet wurde. (Damit soll natürlich nur die Grössenordnung angegeben werden.)

Analyse von Proben. Von dem zu prüfenden „Reinaluminium“ werden einige Gramm mit einer Säge abgetrennt und mit mehrmals erneuerter reiner Salzsäure einige Stunden lang ausgekocht. Am Schluss wird die Waschflüssigkeit mit Rhodanid auf Eisen geprüft. Die Auflösung erfolgt mit gereinigter Salzsäure, in einem Überschuss von 100 cm<sup>3</sup> pro L über die dem Aluminium äquivalente Menge. Zur Beschleunigung des Auflösens versetzt man mit



einigen Tropfen Quecksilber(II)-chlorid (*Merck* pro anal.), welches am Ende als kleines Quecksilberkügelchen zurückbleibt. Die Oxydation erfolgt durch Kaliumpersulfat (*Merck* pro anal.).

Von den zu analysierenden Sorten hatten zwei (No. 14 und 84) die Form von 30 cm langen Stäben. Es war daher von Wichtigkeit, zu prüfen, ob die Stäbe homogen sind. Zu diesem Zweck wurden von beiden Enden Proben analysiert mit dem Ergebnis, dass der Eisengehalt innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche ist. Den Vergleichslösungen wurde kein Aluminiumchlorid zugesetzt; um den dadurch bewirkten Fehler in bekannten Grenzen zu halten, wurden die Lösungen, welche die aufgelöste Legierung enthielten, so stark verdünnt, dass sie höchstens 50 g Aluminium pro L enthielten; der Fehler, welcher durch die Gegenwart von Aluminiumchlorid bewirkt wird, beträgt dann nach den mitgeteilten Ergebnissen höchstens 10 % in dem Sinne, dass der gemessene Gehalt zu klein ausfällt.

Aus einer grossen Zahl analysierter Proben seien zwei Beispiele gegeben:

Probe No.	84	14
1. Messung . . .	0,000100%	0,000140%
2. „ . . .	0,000105%	0,000136%
3. „ . . .		0,000133%

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

### 171. Nitrosierung primärer Amine (Diamino-isophtalaldehyd III).

#### Über 4,5,6-Triamino-isophtalaldehyd und seine Kondensationen

(45. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Hugo Frey.

(17. X. 39.)

o-Amino-benzaldehyd ist diazotierbar<sup>2)</sup>; die Diazoverbindung kann durch Sulfit in Indazol verwandelt werden. Unter ähnlichen Gesichtspunkten haben wir auch die Diazotierung des 4,6-Diamino-isophtalaldehyds (I) versucht. In der Tat gelingt sie in konz. Schwefelsäure, d. h. mit Nitrosylschwefelsäure, wenigstens konnte sie durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol qualitativ festgestellt werden.

Mehr Interesse verdient aber die Reaktion mit Nitrit und konz. Salzsäure, sofern man die Zersetzlichkeit des Diamino-aldehyds

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **22**, 908 (1939).

<sup>2)</sup> J. Eliasberg und P. Friedländer, B. **25**, 1754 (1892).