

92. Über Spurenbestimmung von Zink in Zink-Cadmium-Legierungen

von Walter Scheller und W. D. Treadwell.

(8. II. 52.)

Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt worden ist, lässt sich aus Zink-Cadmium-Legierungen zinkarmes Cadmium durch Sublimation im Vakuum abtrennen und das Zink aus dem Sublimat bis auf Spuren durch Behandlung mit Wasserdampf entfernen. Im Zusammenhang damit wurde eine systematische Untersuchung über die Bestimmung des Zinkgehaltes in Sublimaten der Legierung und über die Spurenbestimmung von Zink im gereinigten Cadmium durchgeführt, wobei die potentiometrische Titration des Zinks mit Ferrocyanion, die polarographische und die spektrographische Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden.

1. Die spektrographische Bestimmung von Zink in Cadmium.

Im Eindampfrückstand von Cadmiumsulfat lassen sich spektroskopisch, beim Verdampfen des Salzes im Niederspannungsbogen, noch sehr kleine Zinkgehalte nachweisen. Zur Prüfung von Handelscadmium auf Zink verwenden *A. Wright*¹⁾ und *F. W. Lamb*²⁾ eine Sulfatlösung der Legierung.

0,1 cm³ derselben, welche 20 mg Metall enthielt, wurden in der Bohrung einer Graphitelektrode eingedampft und bei 125° C 1 Std. getrocknet. Zur Aufnahme wurde die Probe mit einem Graphitstab als Gegenelektrode im Gleichstrombogen mit 11 Amp. verdampft, wozu 40 Sek. benötigt wurden.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Vergleich der photographierten Spektren mit Salzproben von bekanntem Gehalt. So konnten noch Zinkgehalte von 0,001% abgeschätzt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinks in Cd, Zn-Legierungen mit Zinkgehalten von 0,05–10% hat sich nach unsern Versuchen die Verdampfung der Legierung im Hochspannungsfunken, unter Verwendung einer Gegenelektrode aus reinem Cadmium, bewährt. Im Folgenden soll kurz über unsere Ergebnisse berichtet werden.

Abgewogene Proben der durch Sublimation gereinigten und im Vakuum entgasten Metalle wurden in evakuierten Röhren zur Legierung eingeschmolzen, in einem Schüttelofen vollkommen gemischt und dann durch Anblasen mit festem Kohlendioxyd aus der Bombe abgeschreckt. So wurden 17 Legierungen mit Gehalten von 1,5–10% Zn und ferner durch Verdünnen einer 1-proz. Legierung mit reinstem Cadmium weitere 5 Legierungen im Konzentrationsbereich von 1,0137–0,0098% Zn hergestellt, die in Stäben von 70 mm

¹⁾ *A. Wright*, *Metals and Alloys* **6**, 289 (1935).

²⁾ *F. W. Lamb*, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* **35**, 71 (1935).

Länge und 5 mm Durchmesser erhalten wurden. Diese Stäbe waren am oberen Ende horizontal abgedreht und wurden gegen eine gleichartige Elektrode aus reinstem Cadmium, unter Verwendung eines Funkenerzeugers von *Feussner*, Mod. II, zur Aufnahme der Spektren gefunkt.

Die Zinklinien 4722,2 und vor allem 4810,5 Å zeigten eine gute Relativ- und Absolutempfindlichkeit. Als Vergleichslinien des Cadmiums kamen in Frage: 3940,3; 4678,2 und 4800 Å. Obwohl die Intensität der Cadmiumlinie 3940,3 besonders günstig gewesen wäre, wurde dennoch vorgezogen, die den erwähnten Zinklinien näher gelegene Cadmiumlinie 4678,2 zum Vergleich heranzuziehen. Diese weist ebenfalls eine geeignete mässige Intensität auf, welche dann mit den Linien kleiner Zinkgehalte gut vergleichbar ist.

Durch Vergleich der Zinklinie 4810,5 mit der eben erwähnten Cadmiumlinie wurde die nötige Vorfunkzeit ermittelt. Zu dem Zweck wurden mit je einer Legierung von 2 und von 8% Zn Serienaufnahmen mit sukzessiv gesteigerter Vorfunkzeit gemacht und dabei festgestellt, dass von 130 Sek. an für die 2-proz. Legierung und von 180 Sek. an für die 8-proz. Legierung sich ein genau konstantes Intensitätsverhältnis der Linien eingestellt hatte, welches sich bei der Ausdehnung der Vorfunkzeit auf 510 Sek. nicht geändert hat.

Am deutlichsten traten die gewählten Zinklinien bei relativ geringster Grundschwärzung unter den folgenden Arbeitsbedingungen hervor:

1. Für Cd,Zn-Legierungen mit 0,01—1% Zn im sichtbaren Gebiet: Eingangswiderstand des Funkenerzeugers: 75 Ohm; Selbstinduktion: kurz geschlossen; Kapazität: maximal 3000 p Farad; Spannung an den Elektroden: 12 kVolt; Elektrodenabstand: 2 mm; Spaltbreite: 0,01 mm; Belichtungszeit: 180 Sek.

Aufnahme mit Glasspektrograph von *Hilger*, Type „Medium“. Plattensorte: *Ilford Rapid Process*, Panchromatic.

2. Für Cd,Zn-Legierungen mit 1—10% Zn im sichtbaren Gebiet: Eingangswiderstand des Funkenerzeugers: 75 Ohm; Selbstinduktion: 1/10 = 0,08 Henry; Kapazität: max. 3000 p Farad; Spannung an den Elektroden: 10,6 kVolt; Elektrodenabstand: 2 mm; Spaltbreite: 0,01 mm und Belichtungszeit: 30—60 Sek.

Aufnahme mit Glasspektrograph von *Hilger*, Type „Medium“. Plattensorte: *Ilford Rapid Process*, Panchromatic.

3. Für Cd,Zn-Legierungen mit 1—10% Zn im ultravioletten Gebiet: Primärwiderstand des Funkenerzeugers: 75 Ohm; Selbstinduktion: 1/10 = 0,08 Henry; Kapazität: max. 3000 p Farad; Spannung an den Elektroden: 10,6 kVolt; Elektrodenabstand: 2 mm; Spaltbreite: 0,01 mm; Belichtungszeit: 60 Sek.

Aufnahme mit dem Quarzspektrographen Q 24 von *Zeiss*. Plattensorte: *Eastman Kodak*, Emulsion Nr. 402,897.

Entwicklung der Platten: Entwickler: Agfa Rhodinal 1:20; Fixierbad: (400 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aq. + 25 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) in 1 l Wasser. Temp. 18,0° C.

Die Spektrogramme der Legierungen von 1—10% Zn wurden während 10 Min., und solche der Legierungen von 0,01—1% Zn während 5 Min. entwickelt, unter ständigem Schwenken des Bades. Nach einer Zwischenwässerung von 10 Sek. wurde 10 Min. fixiert und anschliessend 1 Std. im fliessenden Wasser gewässert. Nach Abspülen mit dest. Wasser wurden die Platten in staubfreier Luft getrocknet.

Um eine Oxydation der Metallelektroden zu vermeiden, wurde der Hochspannungsfunk in einem von unten zugeleiteten Stickstoffstrom brennen gelassen, welcher mit den entwickelten Metalldämpfen an der obern Elektrode abgesaugt wurde.

Unter Verwendung der beiden Zinklinien 4722 und 4810, mit der Cadmiumlinie 4678,2 als Vergleich, wurden nun zunächst Aufnahmen mit der Reihe der Legierungen vom Zinkgehalt zwischen 1 und 10% gemacht.

In Fig. 1 sind die erhaltenen Werte der Schwärzungsdifferenz $\Delta S = \log(I_{\text{Zn}}/I_{\text{Cd}})$ gegen $\log p_{\text{Zn}}$, die \log der auf Cd = 100 bezogenen Prozentgehalte der Legierung, aufgetragen. Mit T sind die Galvanometerauslässe des Spektrallinienphotometers bezeichnet, und zwar für die in der Mitte der Linien gemessenen Werte. Dabei wurde der Spalt des Photometers auf $\frac{1}{2}$ der scheinbaren Linienbreite eingestellt. Zur Umrechnung der Abszissenwerte p_{Zn} auf die üblichen Gewichtsprocente p'_{Zn} der Legierung gilt $p'_{\text{Zn}} = p_{\text{Zn}} \cdot 100 / (100 + p_{\text{Zn}})$.

Aus den Kurven ist zu ersehen, dass der Schwärzungswert für die Legierung mit 1% Zn nicht mehr auf der Geraden liegt, sondern bereits stark durch den vorhandenen Plattenschleier verschoben erscheint. Mit Benützung des *Seidel'schen* Schwärzungswertes¹⁾:

$$\Sigma = \log \frac{A_0 - A}{A},$$

worin A_0 den Galvanometerausschlag der unbelichteten Plattenstelle neben der Linie und A den entsprechenden Wert in der Mitte der Linie bedeutet, konnten noch Zinkgehalte bis zu 1% aus den Schwärzungswerten gut abgelesen werden.

Der mittlere Fehler, der sich aus den Schwärzungswerten bei 10 sukzessiven Aufnahmen auf einer Platte mit einer Legierung von 2,90% Zn ergab, betrug 1,8%.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit den Legierungen von 0,0098—1,0137% Zn unter den weiter oben erwähnten Versuchsbedingungen aufgenommen. Mit der Stickstofflinie 4722 zum Vergleich und mit Benützung des *Seidel'schen* Schwärzungswertes wurde hierbei die unterste Kurve in Fig. 1 erhalten.

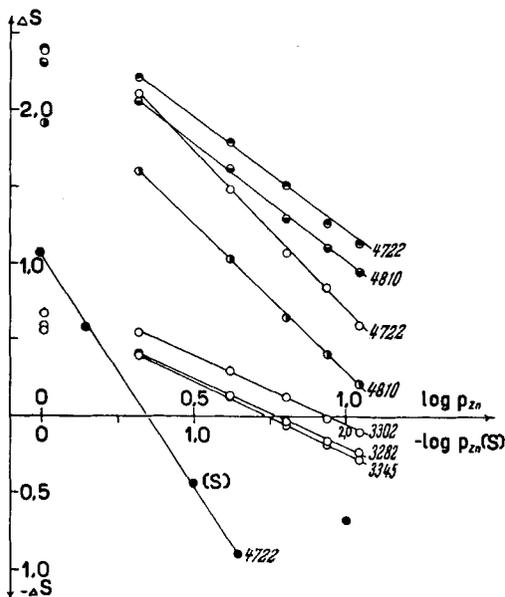


Fig. 1.

Danach liegen die Schwärzungswerte p_{Zn} für die Zinkgehalte von 0,05—1%, die mit p'_{Zn} praktisch identisch sind, auf der Geraden mit dem Steigmass $\Delta \Delta S / \Delta \log p_{Zn} = 1,518$, also einem besonders günstigen Wert für die analytischen Bestimmungen.

Ein Versuch mit den im Ultravioletten gelegenen Zinklinien: 3282,3, 3302,6 und 3345,0 (und der benachbarten Cadmiumlinie 3261 zum Vergleich), ergab mit Benützung der oben erwähnten Bedingungen zur Anregung für die Serie der Legierungen von 1—10% Zn geradlinige $\Delta S / \log p_{Zn}$ -Kurven nur für das Konzentrationsgebiet von $p_{Zn} = 2,04$ bis 10,00, wobei ein weit geringeres Steigmass ($\Delta \Delta S / \Delta \log p_{Zn} = 0,949$) erhalten wurde als bei den übrigen Kurven. Es wurden daher die zum Vergleich mit den andern Methoden gewählten Bestimmungen mit den im Sichtbaren liegenden Spektrallinien ausgeführt.

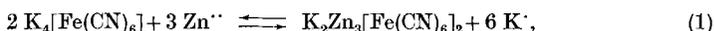
Für die Bestimmung der Zinkgehalte der Sublimate aus den Zn-Cd-Legierungen und den mit Wasserdampf bis zu 0,05% Zn ge-

¹⁾ Siehe *H. Kaiser*, Spectro. acta **3**, Nr. 2, 159 (1948).

reinigten Sublimaten hat sich die spektrographische Methode gut bewährt. Zur quantitativen Spurenbestimmung des Zinks in sehr weit gereinigtem Cadmium ist jedoch die polarographische Methode und die elektrometrische Titration mit Ferrocyanion nach vorheriger Entfernung des Cadmiums durch Elektrolyse oder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff vorzuziehen.

2. Die potentiometrische Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid.

Nach *Koninck & Prost*¹⁾ beruht die Titration von Zinkion auf der Fällung nach:



wobei wir den Verlauf der Reaktion mit Hilfe einer Platinsonde verfolgt haben. Der Lösung wird zu Anfang ein kleiner Gehalt an Fe^{2+} zugefügt. Durch den plötzlichen Anstieg der Konzentration des Fe^{3+} am Ende der Titration entsteht durch die Veränderung des Konzentrationsverhältnisses von $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ein Potentialsprung nach der negativen Seite, der auch noch in hochverdünnten Lösungen den Endpunkt der Titration scharf anzeigt. Als Potentialsonde eignet sich eine kleine blanke Platinspirale. Quecksilber in gesättigtem Kaliumsulfat und Merkursulfat diente als Vergleichselektrode. Die Verbindung zum Elektrolyten war durch eine Kapillare hergestellt, die mit konzentriertem K_2SO_4 in Agar-Agar gefüllt war. Die Veränderung des Potentials der Ferro-Ferricyanelektrode durch Kaliumion gemäss der Gleichung von *Schoch & Felsing*²⁾:

$$e = e_0 + 0,0591 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+} [\text{K}^+]^x}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}} \quad (25^\circ \text{C}) \quad (2)$$

beeinflusst die quantitativen Ergebnisse nicht, da Kaliumion während der Titration keine spontane Änderung erfährt.

Der flockige Niederschlag ist in bezug auf die Alkaliionen ein ziemlich aktiver Basenaustauscher, so dass nur bei einem konstanten Verhältnis von Zink zum Alkali stöchiometrisch genau reproduzierbare Titrationswerte erwartet werden können. *W. D. Treadwell & D. Chervet*³⁾ fanden, dass die Neigung der Alkaliionen zum Eintritt in die Niederschläge der Schwermetallferrocyanide im Sinne der abnehmenden Hydratation derselben begünstigt wird. Bei Gegenwart eines Überschusses an Rb^+ oder Cs^+ entstehen mit Zn^{2+} die Fällungen $\text{ZnRb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{ZnCs}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Zu Beginn der Fällung einer reinen Zinklösung mit Kaliumferrocyanid soll nach *Saits*⁴⁾ und *Saito*⁵⁾ zunächst $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ausfallen, welches sich dann in das schwerer lösliche Mischsalz $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ umwandelt.

1) *Koninck & Prost*, Z. angew. Ch. **9**, 460, 564 (1894).

2) *E. P. Schoch & W. A. Felsing*, Am. Soc. **38**, 1928 (1916).

3) *W. D. Treadwell & D. Chervet*, Helv. **5**, 633 (1922); **6**, 550, 559 (1923).

4) *Saits*, C. **1930**, I, 1010.

5) *Saito*, Z. anal. Ch. **103**, 201 (1935).

Die Prüfung der Methode hat ausser dem Einfluss des Alkali-
gehaltes der Lösung auch ihre Acidität zu berücksichtigen. Die Titrations-
tionen wurden bei 20° C ausgeführt.

Bei der Titration von 102,48 γ Zn in 2 cm³, vorgelegt als ZnSO₄, entsprechend
(Zn⁺⁺) = 1,586 · 10⁻⁶-m. wurden, in Übereinstimmung mit den Befunden von *I. M. Kolthoff*¹⁾, zu niedrige Resultate erhalten. Durch Zusatz von Kaliumsulfat konnte der Fehler
vermindert werden:

Mit Zusatz von 8,0 mg K₂SO₄: Titrationsfehler - 5,8%.

Mit Zusatz von 23,1 mg K₂SO₄: Titrationsfehler - 4,0%.

Mit Zusatz von 68,2 mg K₂SO₄: Titrationsfehler - 2,7%.

Die Höhe der Potentialsprünge am Endpunkt wurde indessen durch die Zusätze des
Kaliumsulfats von 455 auf 390 mV erniedrigt.

In analoger Weise wurde auch der Einfluss von Zusätzen an Schwefelsäure auf den
Endpunkt der Titration geprüft, wobei konstant 102,48 γ Zn als Sulfat, mit einem Zu-
satz von 10,7 mg K₂SO₄ vorgelegt wurden. Im Vergleich zur Titration in neutraler Lö-
sung wurde dadurch der Fehler merklich verringert. Steigende Zusätze an Schwefelsäure
erhöhten jedoch den negativen Fehler und bewirkten eine Verflachung der Potential-
sprünge am Endpunkt.

Zusatz H₂SO₄ 1:1 0,01 cm³ = 4,7 · 10⁻² m: Fehler - 0,4%.

Zusatz H₂SO₄ 1:1 0,04 cm³ = 1,9 · 10⁻¹ m: Fehler - 1,1%.

Zusatz H₂SO₄ 1:1 0,07 cm³ = 3,3 · 10⁻¹ m: Fehler - 1,7%.

Wurden der neutralen Lösung anstelle von Kaliumsulfat, 9,0 bis 94,2 mg
(NH₄)₂SO₄ zugesetzt, so bewegte sich der Fehler bei der Titration von 102,48 γ Zn von
- 1,4 bis - 0,5%.

Bei konstant gehaltenem Zusatz von 9 mg (NH₄)₂SO₄ und steigenden Mengen
H₂SO₄ 1:1 von 0,02—0,07 cm³, bei stets konstant gehaltenem Endvolumen von 2,0 cm³,
bewegte sich der Titrationsfehler von +0,5 bis -0,2%. Zur Bestimmung der Fehler
wurden jeweils Reihen von sechs Bestimmungen mit gleichmässiger Verteilung der variierten
Zusätze ausgeführt²⁾.

Den Einfluss der vorgelegten Zinkmenge auf die Genauigkeit der Titration zeigt die
folgende Versuchsreihe, welche Mittelwerte von je 2 Titrationsen enthält. Zur Ausführung
wurden steigende Mengen Zink als Zinksulfatlösung vorgelegt, mit einem konstanten
Zusatz von 25 mg K₂SO₄ + 0,02 cm³ H₂SO₄ 1:1. Dann wurde noch so viel Wasser zuge-
fügt, dass am Ende der Titration ein Volumen von 2,0 cm³ erreicht wurde. Die Titration
erfolgte wie bei den früheren Versuchen mit 10⁻³-m. K₄[Fe(CN)₆]. So wurden die folgen-
den Resultate erhalten:

Tabelle 1.

γ Zn vorgelegt	cm ³ 10 ⁻³ -m. K ₄ [Fe(CN) ₆] verbraucht	Sollwert	% Fehler
102,48	1,036	1,045	- 0,9
51,24	0,5145	0,522	- 1,45
20,5	0,203	0,209	- 2,85
10,25	0,099	0,104	- 4,6

¹⁾ *I. M. Kolthoff*, R. **41**, 426 (1922); **42**, 318 (1923); **43**, 380 (1924).

²⁾ Die Tabellen der vollständigen Versuchsreihen sind in Diss. ETH. (1950) von
W. Scheller enthalten.

Bei einer zehnfachen Wiederholung der letzten Titration der Tab. ergab sich aus der Summe der Fehlerquadrate ein mittlerer Fehler der Bestimmung von $-3,86 \pm 1,91\%$. Die Zunahme der negativen Fehler mit abnehmender Zinkmenge ist bemerkenswert und scheint darauf hinzudeuten, dass bei hoher Verdünnung eine Tendenz zur Bildung zinkreicherer Niederschläge im Sinne von *Saits*¹⁾ und *Saito*²⁾ besteht. *I. M. Kolthoff*³⁾ und *Hedrich*⁴⁾ haben bei ihren Zinktitrationen Fehler von ähnlicher Grösse beobachtet.

Bei der Abtrennung von begleitendem Cadmium durch Fällung mit Schwefelwasserstoff blieben nach dem Eindampfen ca. $5,5 \gamma \text{ Cd/cm}^3$ in Lösung. Die mit CdS gesättigte Lösung enthielt $11,06 \gamma \text{ Cd}$ in 200 cm^3 Lösung, gemäss dem Löslichkeitsprodukt von CdS. Es entstand die Frage, wie weit dadurch die Titration von Zinkspuren beeinflusst wird. Zur Prüfung wurden einige Titrationen mit dem Ansatz:



ausgeführt. Die Metalle wurden als Sulfate zugesetzt und mit 10^{-3} -m. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auf ein Endvolumen von $2,0 \text{ cm}^3$ titriert. Dabei wurden zwar steile Potentialsprünge von ca. 280 mV erhalten. Der Verbrauch an Ferrocyanon blieb jedoch 10% unter dem Sollwert.

Bei einem Gemisch von $10 \gamma \text{ Cd} + 10 \gamma \text{ Zn}$ wurde dem steilen Zinksprung etwa in der Mitte desselben ein flacher Cadmiumsprung überlagert, der die Erkennung des Endpunktes der Zinktitration sehr erschwert und bei zu rascher Titration ganz unmöglich macht.

Im Gemisch von $100 \gamma \text{ Cd} + 10 \gamma \text{ Zn}$ wurde der Zinksprung durch den überlagerten, flachen Cadmiumsprung ganz verdeckt. Bei den Konzentrationsverhältnissen unserer Titrationen sollte daher die Zinkbestimmung nach vorausgegangener Fällung des Cadmiums aus 200 cm^3 Lösung mit Schwefelwasserstoff nur verwendet werden, wenn mindestens $50 \gamma \text{ Zn/cm}^3$ vorhanden sind und die Titration mit einem Endvolumen von 2 cm^3 erfolgt. Eine vollständige Fällung des Cadmiums kann durch Elektrolyse in $0,1$ -m. H_2SO_4 erzielt werden.

3. Die polarographische Bestimmung des Zinks in hochverdünnten Zink-Cadmium-sulfat-Lösungen.

Der Umstand, dass die potentiometrische Spurenbestimmung des Zinks schon durch relativ kleine Mengen von Cadmium gestört wird, veranlasste uns, zum Vergleich die polarographische Bestimmung des Zinks für sich und in Gegenwart von kleinen Mengen Cadmium zu untersuchen, um Gehaltsbestimmungen des Zinks in Legierungen im Bereich von $1-100 \gamma \text{ Zink pro cm}^3 \text{ Zn}$ zu ermöglichen.

Zur Ausführung der Bestimmungen diente ein selbstgebauter Polarograph mit Anzeige des Stroms durch einen *Brown'schen* Schreiber, der Spannungsdifferenzen von 10 mV in 4 Sek. registrierte, auf einer Papierbreite von 28 cm. Der Stromverbrauch des Instrumentes ist praktisch null. Es wurde daher im Nebenanschluss über einen geeigneten Widerstand geschaltet. Zur Kompensation nicht *Faraday'scher* Aufladungsströme wurde eine Kapazität von 500 Mikrofarad parallel zum Arbeitswiderstand geschaltet und die Temperatur durch einen Umlaufthermostaten auf $23^\circ \pm 0,1^\circ$ konstant gehalten.

Die Konstante der verwendeten Kapillare betrug: $1,764 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{Sek.}^{1/6}$. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass bei kurzgeschlossener Zelle 9 Tropfen in 30 Sek. ausflossen. Als Vergleichselektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode, welche durch

¹⁾ *Saits*, l. c.

²⁾ *Saito*, l. c.

³⁾ *I. M. Kolthoff*, R. **41**, 426 (1922); **42**, 318 (1923); **43**, 380 (1924).

⁴⁾ *Hedrich*, Studien zur elektrometrischen Titration von Zink, Cadmium und Kupfer mit Kaliumferrocyanid, Diss. Dresden (1919).

eine Glasfritte mit dem Elektrolysengefäß in leitender Verbindung stand. Gesättigte Kaliumchloridlösung mit Agarzusatz diente als Verbindungselektrolyt.

Als Grundelektrolyt wurde 1-n. NH_4Cl in 1-n. NH_4OH gewählt. Zur Bestimmung kleinster Mengen Zink wurde dagegen ein Grundelektrolyt von 0,5-n. NH_4Cl in 0,5-n. NH_4OH verwendet. Es zeigte sich, dass diese Lösung einen konstanten Gehalt von 0,7 γ Zink pro 10 cm^3 enthielt, deren Betrag bei den kleinsten Zinkgehalten vom Schwellenwert jeweils in Abzug gebracht werden musste.

In systematischen Versuchen wurde der Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Lösung geprüft. Es wurde beobachtet, dass Sauerstoffspuren auch dann noch einen wesentlichen Einfluss auf die nach dem Extrapolationsverfahren ermittelten Stufenhöhen des Zinks ausüben, wenn die beiden Reduktionswellen des O_2 nicht mehr klar erkennbar sind. Da die irreversibel verlaufende Reduktionsstufe des Wasserstoffperoxyds im Potentialbereich von ca. $-0,5$ bis $-1,3 \text{ V}$ (bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode) liegt, ist die Zunahme des Reststromes bis zu $-1,3 \text{ V}$ empfindlich von der Anwesenheit kleiner Mengen Sauerstoffs abhängig. Nach *Kolthoff & Lingane*¹⁾ liegt nun das Halbstenpotential des Zinks in einem 1-m. Grundelektrolyten von NH_4OH und NH_4Cl bei $-1,4 \text{ V}$. Bei der linearen Extrapolation des Reststromes werden daher in Gegenwart von Spuren gelösten Sauerstoffs zu kleine Zinkstufen gemessen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den gelösten Sauerstoff vollständig zu entfernen oder auf alle Fälle auf einen konstanten, sehr kleinen Betrag zu reduzieren, was bei unsern Versuchen durch eine genau normierte Ausspülung des Elektrolyten mit Stickstoff erzielt wurde. Zu dem Zweck wurde die Lösung vor der Aufnahme des Polarogramms 10 Min. mit Stickstoff im Tempo von 41 cm^3/Min . ausgespült und der Gasstrom während der Aufnahme des Polarogramms abgestellt. Es zeigte sich, dass nach 10-minütigem Ausspülen der Lösung die beiden Sauerstoffstufen unterdrückt wurden und der Reststrom bei den Blindversuchen einen gleichmässigen Anstieg aufwies.

Es wurde nun eine Eichkurve mit Zinkgehalten der Lösung von 0,1–10 γ pro cm^3 aufgenommen und die Reproduzierbarkeit der Resultate kontrolliert. Zur Ausführung der Bestimmungen wurden 5 cm^3 1-n. $\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung mit 2 Tropfen einer frisch bereiteten 0,5-proz. Gelatinelösung versetzt und dazu 0; 0,5; 1,0; 1,5 und 2,0 cm^3 einer Zinksulfatlösung gegeben, welche pro cm^3 50,17 γ Zn enthielt. Durch Zugabe von Wasser wurde das Volumen auf 10 cm^3 ergänzt. Die Lösung wurde im Thermostaten auf $23,0^\circ \text{C}$ gebracht, der gelöste Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff während 10 Min. ausgetrieben und hierauf die Polarogramme mit einem Widerstand von 5000 Ohm aufgenommen. In Tab. 2 sind die beobachteten Stufenhöhen als Funktion der angewandten Zinkkonzentrationen zusammengestellt. Das Steigmass der Kurve zeigt eine Abweichung vom Mittel von nur 4,5%.

Tabelle 2.
Eichkurve im Bereich von 0 bis 10 pro cm^3 .

$\gamma \text{ Zn/cm}^3$	0	2,508	5,017	7,525	10,034
Stufenhöhe	1,0	38,7	77,4	115,6	156,2
Steigmass		15,032	15,424	15,231	16,182

Tabelle 3.
Eichkurve im Bereich von 0 bis 0,05395 mg pro cm^3 .

$\gamma \text{ Zn/cm}^3$	0	5,395	16,185	26,975	43,160	53,950
Stufenhöhe	0	17,2	51,9	85,0	136,4	171,5
Steigmass		3,188	3,215	3,068	3,176	3,253

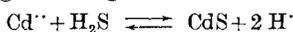
¹⁾ *Kolthoff & Lingane*, Polarographie (1946).

In analoger Weise wurde eine weitere Versuchsreihe mit Zinkgehalten von 0—1,079 mg Zn pro 20 cm³ in 1,0-n. NH₃, NH₄Cl-Grundelektrolyt aufgenommen, deren Resultate ebenfalls in Tab. 3 enthalten sind. Hier beträgt die Abweichung des Steigmasses vom Mittel 7%.

In den untersuchten Legierungen der vorhergehenden Mitteilung war das Cadmium gegenüber dem Zink stets in grossem Überschuss vorhanden. Zur Zinkbestimmung war es daher geboten, zuvor das Cadmium durch Elektrolyse oder einfacher durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus 0,1-m. H₂SO₄ zu fällen.

Wurde die Fällung mit Schwefelwasserstoff bei 25° C und einem pH von 0,38 aus einem Volumen von 200 cm³ vorgenommen, so zeigte sich nach Eindampfen des Filtrates und Lösen des Trockenrückstandes in 20 cm³ 1-n. Grundelektrolyt stets eine kleine Cadmiumstufe, entsprechend einem Gehalt der Lösung von 4,92 · 10⁻⁷-m. Cd. Der Konzentrationswert der Stufe wurde durch Vergleich mit reinen Eichlösungen ähnlichen Gehaltes bestimmt. Die Fällung des Cadmiums ist dabei bis zum Löslichkeitsgleichgewicht eingetreten, wie folgende Betrachtung zeigt:

Nach der Fällungsgleichung



gilt:

$$K = \frac{(\text{Cd}^{++})(\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^+)^2} = \frac{4,92 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1}{(0,38)^2} = 3,4 \cdot 10^{-7}.$$

Durch Multiplikation mit

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{(\text{H}^+)^2 (\text{S}'')}{(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-21,96} \text{ } ^1)$$

erhält man das Löslichkeitsprodukt:

$$L_p = (\text{Cd}^{++})(\text{S}'') = 3,4 \cdot 10^{-21,96} = 3,73 \cdot 10^{-29}.$$

*Bruner & Zawadsky*²⁾ und *I. M. Kolthoff*³⁾ geben für L_p den Wert $5,1 \cdot 10^{-29}$ an. In das Handbook of Chemistry (1945) ist der Wert $L_p = 3,6 \cdot 10^{-29}$ aufgenommen. Das obige Resultat steht damit in guter Übereinstimmung und zeigt, dass die polarographische Bestimmung des Cadmiums, das vom gelösten CdS herrührte, den zu erwartenden Wert geliefert hat.

Die Übereinstimmung der Zinkbestimmungen bei der Analyse von Cadmium-Zink-Legierungen mit Zinkgehalten im Bereich von 1,7—3,4 % zeigt die folgende Tab.

Tabelle 4.

Prozente Zn bestimmt durch:	Spektralanalyse .	1,67	1,91	2,67	3,09	3,35
	Titration	1,71	1,86	2,72	3,08	3,40
	Polarographie . .	1,73	1,87	2,70	3,06	3,38

Zusammenfassung.

1. Zur Zinkbestimmung in Cadmium-Zink-Legierungen mit 0,05 bis 10 % Zn wird eine funkenspektrographische Methode beschrieben mit Verwendung eines reinen Cadmiumstabes als Gegenelektrode.

¹⁾ Wert nach *Hodgmann*, Handbook of Chemistry and Physics 1945.

²⁾ *Bruner & Zawadsky*, C. 1910, I, 5.

³⁾ *I. M. Kolthoff*, Z. physikal. Ch. 35, 2720 (1931).

2. Es wird gezeigt, dass die elektrometrische Titration von Zinkion mit 10^{-3} -m. $K_4[Fe(CN)_6]$ bei Verwendung reiner Zinksulfatlösungen noch mit 5γ Zn/cm³ ausgeführt werden kann. Der Einfluss von K^+ , NH_4^+ und H_2SO_4 auf die Lage des Endpunktes wird untersucht. Nach vorausgegangener Fällung von begleitendem Cadmium aus 200 cm³ Lösung durch Schwefelwasserstoff liessen sich noch Zinkmengen bis herab zu 50γ /cm³ mit 10^{-3} -m. $K_4Fe(CN)_6$ bei einem Endvolumen von 2 cm³ titrieren.

3. Es wird die polarographische Bestimmung von Zinkspuren beschrieben unter Verwendung von 1-n. bis 0,5-n. NH_3 , NH_4Cl als Grundelektrolyt. Mit reinen Zinksulfatlösungen konnten bis zu $0,1 \gamma$ Zn/cm³ bestimmt werden. Nach vorausgegangener Fällung mit Schwefelwasserstoff liessen sich $0,3 \gamma$ Zn/cm³ neben dem in der Lösung verbliebenen Cadmium, entsprechend dem Sättigungswert des Cadmiumsulfids, bestimmen.

4. Die Übereinstimmung der Zinkwerte bei der Analyse von Cadmiumzinklegierungen mit 1,7–3,4% Zn nach den drei beschriebenen Methoden wird gezeigt.

Der *Robert Gnehm-Stiftung an der ETH*. möchten wir für die Gewährung der Mittel zum Bau unseres Polarographen unsern Dank aussprechen.

Herrn dipl. ing. chem. *H. Neukomm* danken wir für die Mithilfe bei der Ausführung der polarographischen Bestimmungen.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

93. Zur Synthese von β -Oxy-valin.

Vereinfachte Darstellung der α -Brom- β -methoxy- isovaleriansäure

von **K. Rufenacht**.

(20. II. 52.)

Die Synthese von β -Oxy-aminosäuren geht oft zweckmässig von α, β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Estern aus und führt durch Anlagerung von Hypohalogenit ($HOCl$, $HOBr$) oder Alkylhypohalogenit (meist CH_3OBr) an die Doppelbindung zunächst zu Körpern vom Typus $>C(OR)-CH(X)-COOR'$ (R und $R' = H$ oder Alkyl, $X = \text{Halogen}$). Diese Reaktion erfolgt bisweilen auf direktem