

Zur radiometrischen Mikroanalyse.

Sulfidbestimmung und Oxydimetrie.

Von **Rudolf Ehrenberg**.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Göttingen.

(Eingelangt am 14. April 1930.)

Wie in den früheren Veröffentlichungen zur radiometrischen Mikroanalyse¹⁾ dargelegt worden ist, beruht die Methode auf der Hinausführung der analytischen Operationen auf eine Endfällung, bei der das radioaktive Bleiisotop Thorium B in Proportion zu der Menge des ausfallenden Niederschlages mitgefällt und der in Lösung verbliebene Anteil des strahlenden Elementes elektrometrisch bestimmt wird. Es wurden zwei Typen der Indikatorfällungen beschrieben, deren jede ihre besonderen Vorzüge und dementsprechende Anwendungsbereiche hat. Bei dem meistgebrauchten Verfahren wird die Endfällung als die eines schwer löslichen Bleisalzes mit einer definierten Bleisalzlösung ausgeführt und das in Lösung verbliebene Blei entweder gleich bei dieser Fällung („indizierte“ Lösung) oder nachträglich nach Zusatz von indizierter (mit Thorium B versetzter) Bleilösung bestimmt. Das andere Verfahren beruht auf der für jeden Fall festzustellenden Tatsache der Mitfällung des Radio-Indikators mit der analytischen Fällung, z. B. mit Kalziumoxalat, hierbei wird der Indikator in eine konzentrierte Lösung des fällenden Reagens gebracht. Geeicht wird in allen Fällen direkt auf die analytisch gefragte Substanz.

In den bisherigen Anwendungen der Methode war von der Sulfidfällung noch nicht Gebrauch gemacht worden, dies soll im nach-

¹⁾ Biochem. Ztschr., **164**, 183 (1925); **172**, 10 (1926); **183**, 63 u. 68 (1927); **197**, 467 (1928); Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **56**, 466; Mikrochemie, PREGL-FEST-SCHRIFT, 61 (1929).

folgenden ergänzend dargestellt und damit vor allem der Anwendungsbereich der Methode auf die oxydimetrischen und speziell jodometrischen Verfahren ausgedehnt werden.

Die Sulfidfällung läßt sich für die beiden genannten Arten der Indikatorreaktion verwenden, für die zweite muß die Anwendbarkeit in jedem einzelnen Falle erwiesen werden, sie trifft zu z. B. für das Manganosulfid, wie folgendes Anwendungsbeispiel zeigt:

Ein in der üblichen Weise erzeugter Kaliumkobaltnitrit-Niederschlag wurde mit $n/100$ -Kaliumpermanganat ohne Säurezusatz zer setzt, von dem braunen Niederschlag abzentrifugiert und mit konzentrierter indizierter Natriumsulfidlösung gefällt, die elektrometrische Bestimmung ergab von einer Kontrollaktivität von 16.000 vorhanden bei einem Kaliumgehalt von:

3,9	7,8 mgr/100 K
893	1440

Dieser Weg wurde bisher nicht weiterverfolgt, vielmehr das andere Verfahren, die Fällungen mit definierten Sulfid- und (indizierten) Bleilösungen, sehr brauchbar befunden. Die Herstellung der definierten Sulfidlösung geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zehntelnormallauge und Auffüllen zu $1/500$ Normalität. Es wurde 1 ccm $n/10$ NaOH (oder auch NH_3) im 50er-Kölbchen mit H_2S gesättigt, der gasförmige Schwefelwasserstoff abgesogen und das Kölbchen aufgefüllt. Die solcherart hergestellten Lösungen hatten stets gleichen Titer mit der $n/500$ -Bleinitratlösung, sie halten sich natürlich nicht lange und werden daher unmittelbar vor der Verwendung hergestellt, bei der Einfachheit ist das ohne Einfluß auf die Bestimmungsdauer.

Diese Sulfidfällung von indiziertem Blei kann nun zwei Anwendungsarten zugeführt werden. Einmal kann in der mehrfach für andere Bleifällungen beschriebenen Weise ein Element der Schwefelammonium- und Schwefelwasserstoffgruppe bestimmt werden, wenn es im Konzentrationsbereich zwischen $n/500$ und $n/1000$ als Sulfid fällt. Das trifft für manche sicherlich nicht zu, so für Eisen, Mangan, Kobalt, es wurde im einzelnen nicht weiter untersucht. Von allgemeinerer Bedeutung erscheint dagegen die andere Anwendung, die des Schwefelwasserstoffes als Reduktionsmittel, also die oxydimetrische. Eine oxydimetrische Anwendung der radiometri-

schen Mikroanalyse war zwar schon früher angegeben, sie beruhte auf der Permanganattitration über die indizierte Fällung des verbleibenden Oxalats. Ihr gegenüber hat die Sulfidmethode den Vorzug größerer Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, außerdem erlaubt sie eine Ausdehnung auf andere oxydimetrische Bestimmungen, vor allem auf die Jodometrie.

Die Fällungen werden in essigsaurer Lösung vorgenommen, der bei der Oxydation des Sulfids ausfallende Schwefel stört die radio-metrische Bestimmung nicht. Im übrigen ergibt sich das Verfahren aus den nachstehenden Anwendungsbeispielen, aus denen auch zu ersehen ist, welche Mengbereiche der Oxydantien den gewählten Sulfid- und Bleikonzentrationen entsprechen.

I. Bestimmung von freiem Jod.

Von einer $n/250$ -Jodlösung werden folgende Verdünnungen hergestellt: 1. 1 : 0, 2. 1 : 1, 3. 1 : 3, 4. 1 : 5, 5. 1 : 9, von diesen Lösungen werden 0,5 ccm im Zentrifugenglas mit 1,0 ccm $n/500$ -Natriumsulfidlösung versetzt, nach kurzem Stehen 1 ccm indizierte Bleilösung ($n/500$ -Bleinitrat, etwa 25 ccm mit zehn Tropfen Eisessig versetzt und mit dem exponierten Platinblech beschickt) hinzugefügt. Von dem Bleisulfidniederschlag wird abzentrifugiert, 2 ccm der überstehenden Lösung werden eingedampft und ihre Strahlung an dem Einfadenelektrometer bestimmt. Die Zeitwerte für 60 Skalenteile von den Doppelbestimmungen der Lösungen sind:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	Kontrolle (0 Fällung)
Sekunden	57,5	84	120,5	141,5	154	54
	58	85,5	120,5	142,5	154,5	

Umgerechnet auf Kubikzentimeter $n/250$ -Jod- und Aktivität:

0,5	0,25	0,125	0,083	0,050	Kontrolle
103	70	50	44,2	39,0	111

II. Permanganatbestimmung.

Die Bestimmung wird analog der voranstehenden angesetzt, im folgenden Anwendungsbeispiel werden je 0,5 ccm einer $n/100$ -Kaliumpermanganatlösung in folgenden Verdünnungen vorgelegt: 1. 1 : 0, 2. 3 : 1, 3. 2 : 1, 4. 2 : 2, 5. 1 : 2.

Zeitwerte für 60 Skalenteile:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	Kontrolle
Sekunden	59	94	184	515	2320	46
	57	98	166	370	2310	
	58	94	180	700	2180	

Umgerechnet auf Kubikzentimeter n/100-Permanganat und Aktivitätsmittel:

0,5	0,374	0,333	0,250	0,165	Kontrolle
1033	638	333	116	28	1302

III. Bestimmung von Eisen in Ferriverbindungen.

Der Ansatz unterscheidet sich von den beiden bisherigen darin, daß nur je 0,5 ccm Sulfid- und Bleilösung zugesetzt sowie 1 ccm eingedampft wurde. Vorgelegt wurde je 0,5 ccm einer n/50-Eisenchloridlösung in folgenden Verdünnungen: 1. 2,5 : 2, 2. 2 : 2, 3. 2 : 2,5, 4. 2 : 2,7.

Zeitwerte für 60 Skalenteile:

Lösung	1.	2.	3.	4.	Kontrolle
Sekunden	47	79	186	270	27,5
	47	80	182	224	

Umgerechnet auf mgr/1000 Fe und Aktivitätsmittel:

102,6	92,5	82,1	78,7	Kontrolle
128	67	32,6	24	218

IV. Bestimmung von Kupfer in Cuprerverbindungen.

Ansatz wie vorstehend, vorgelegt je 0,5 ccm einer n/100-Kupfersulfatlösung in folgenden Verdünnungen: 1. 2 : 0,5, 2. 2 : 1, 3. 2 : 1,5, 4. 2 : 2, 5. 2 : 2,5.

Zeitwerte für 60 Skalenteile:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	Kontrolle
Sekunden	24	31	48	90	199	23
	22	27	44	91	215	
	23	31	48	88	227	

Umgerechnet auf mgr/1000 Cu und Aktivitätsmittel:

127,3	109,4	93,9	82,1	73,0	Kontrolle
766	577	364	221	87	766

Während die Aktivitätsmengenkurven für die Jod- und Kupferbestimmung praktisch geradlinig verlaufen, ist bei der Permanganat- und Eisenbestimmung die relative Aktivitätsabnahme in den verschiedenen Mengenbereichen nicht konstant, sie verringert sich bei den kleinen Mengen. Hier muß die Eichkurve für den Meßbereich, in dem man die Bestimmungen ausführen will, besonders festgelegt werden.