

Zur kolorimetrischen Zinkbestimmung mit Resorcin

Autor(en): **Mohler, Herm. / Widmer, Rose / Waser, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **22 (1931)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983898>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur kolorimetrischen Zinkbestimmung mit Resorcin.

Von Dr. HERM. MOHLER und Dr. ROSE WIDMER.

(Aus dem Laboratorium des Kantons-Chemikers, Zürich,
Vorstand: Prof. Dr. E. Waser.)

An genauen Methoden zur Zinkbestimmung besteht kein Mangel, denn es sind mehrere gewichtsanalytische, auch massanalytische und elektrolytische bekannt. Beispielsweise liefert die Bestimmung als Oxyd über das Sulfid, Chlorid und Oxydation desselben mit Quecksilberoxydaufschlammung sehr brauchbare Resultate. Sie ist dagegen wie die übrigen Bestimmungsarten des Zinks zeitraubend. Auf dem verhältnismässig grossen Zeitaufwand, den die quantitativen Zinkuntersuchungen erfordern, ist es wohl zurückzuführen, dass immer wieder neue Methoden vorgeschlagen werden, die gegenüber den alten den Vorteil rascherer Ausführbarkeit aufweisen.

Unter den verschiedenen Bestimmungsarten von Kationen und Anionen nimmt die Kolorimetrie insofern eine Sonderstellung ein, als sie nicht nur eine rasche Arbeitsweise, sondern infolge ihrer Empfindlichkeit die Bestimmung von Mengen gestattet, die weder gewichtsanalytisch, noch massanalytisch, noch elektrolytisch ermittelt werden können.

Bei der Bestimmung von Zink in einem Nahrungsmittel lieferte die unseres Wissens zuerst von *del Campe Cerdan*¹⁾ beschriebene Farbenreaktion, die mit Zinklösung, Resorcin und Ammoniak auftritt, im Vergleich zur oben erwähnten und in diesem Fall parallel ausgeführten Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd mit Quecksilberoxydaufschlammung gute Ergebnisse.

Die Methode beruht auf folgendem:

Setzt man nach *del Campe Cerdan* zu einer ammoniakalischen Zinklösung, die nicht viel überschüssiges Ammoniak enthält, 1 cm³ einer alkoholischen oder ätherischen Resorcinlösung, so entsteht eine schön blaue Färbung. Nickel, Kobalt, Cadmium, Kupfer und Mangan geben ebenfalls Färbungen mit Resorcin; sie müssen also vor dem Nachweis des Zinks entfernt werden. Nach *del Campe Cerdan* soll die Reaktion sehr empfindlich sein. Nach *Rüdisüle*²⁾ lassen sich auf diese Weise noch 0,01 g Zink in einem Liter nachweisen. *Snell*³⁾ hat diese Farbenreaktion zur kolorimetrischen Zinkbestimmung ausgearbeitet. Er gibt hiefür nachstehende Vorschrift:

«The sample is dissolved in acid, diluted to 75 c. c. and neutralized by the addition of ammonia. The solution is diluted to 100

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 14 (1909), 205; Z. angew. Chem. 22 (1909), 2048.

²⁾ Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. V, 680.

³⁾ Colorimetric analysis, 1921, 81.

c. c. Two c. c. of ammonia are then added and two c. c. of a five-percent solution of resorcinol, which will produce the characteristic color.

A standard is prepared by the solution of 1 gram of pure zinc in nitric acid and dilution to one liter. A suitable amount of this is treated the same as the sample. The standard so prepared must be very close to the color of the sample as the dilution method does not hold thru any considerable range in this case. The other methods are impracticable except the duplication method. For that the blank should contain 70 c. c. of water. After results have been obtained by the dilution method in alkaline solution a slight excess of hydrochloric acid may be added and the test checked by comparing the red color produced in acid solution.»

Die Methode soll sich eignen zur Bestimmung des Zinks in Mengen von 0,000005 — 0,003 g.

Nachdem, wie erwähnt, in einem Fall nach der Vorschrift von *Snell* gute Resultate erhalten worden waren, stellten eine Reihe ungünstiger Ergebnisse, die bei einem spätern Versuch auftraten, die Brauchbarkeit der Methode in Frage, was uns zu einer kleinen Untersuchung über diesen Gegenstand veranlasste, deren Ergebnis nachstehend mitgeteilt werden soll.

Versuche unter den von *Snell* angegebenen Bedingungen ergaben beim Vermischen der mit Ammoniak neutralisierten Zinklösung mit wässriger Resorcinlösung und Ammoniak unmittelbar eine gelbe Färbung, die in Grün und schliesslich nach ca. 12 Stunden in Blau überging. Versuche mit grössern Zinkmengen zeigten ein rascher auftretendes und intensiveres Blau als solche mit weniger Zink. Immerhin waren die Unterschiede in der Farbtönung dem Zinkgehalt in der Regel nicht proportional und nur ausnahmsweise konnte auf Grund der Farbintensität durch Vergleich mit einem Typ der erwartete Zinkgehalt erhalten werden. Aehnliche Verhältnisse wurden beobachtet, wenn nach *del Campe Cerdan* und *Rüdisüle* an Stelle der wässrigen Resorcinlösung eine solche mit Alkohol zur Anwendung kam, mit dem Unterschied, dass beim Vermischen der Lösungen zuerst Rotfärbung und dann erst der Umschlag über Gelb, Grün in Blau erfolgte. Wurde zur Lösung des Resorcins Aether verwendet, so trat das Blau gegenüber den Versuchen mit Wasser und Alkohol rascher auf, und es liess den erwähnten Uebergang von Weinrot zu Gelb zu Grün zu Blau ebenfalls erkennen. Auch hier ging die Farbtönung dem Zinkgehalte in der Regel nicht proportional; im Gegenteil zeigten Versuche mit weniger Zink zuweilen eine stärkere Blaufärbung als solche mit mehr Zink, was bei den Versuchen mit Wasser und Alkohol ebenfalls beobachtet werden konnte, wenn auch in vermindertem Masse.

Nach den vorstehenden Ergebnissen scheint also der Reaktionsverlauf vom Zinkgehalt nicht oder nur wenig abhängig zu sein, was mit den Gesetzen der Reaktionskinetik, wonach bei einer fast vollständig einseitig verlaufenden Reaktion, welche Verhältnisse hier anzunehmen sind, die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick proportional den Produkten der aktiven Massen ist, im Widerspruch steht. Die Annahme lag daher nahe, dass bei der in Frage stehenden Farbenreaktion noch Faktoren beteiligt sind, die bis jetzt ausser Acht gelassen worden waren.

Die erwähnten Versuche wurden in offenen Kölbchen ausgeführt und es schien nicht ausgeschlossen, dass der Luftsauerstoff sich an der Reaktion beteiligen konnte. Die Annahme erwies sich aber als nicht zutreffend, da Versuche mit Zusatz von sauerstoffabspaltenden Substanzen keine Reaktionsbeschleunigung bewirkten, im Gegenteil die entstandene Blaufärbung auf Zusatz des Oxydationsmittels unter Umständen zerstört wurde. Andererseits trat die Blaufärbung auch auf bei Versuchen unter Luftabschluss.

Inzwischen fanden wir in Beilstein, Organ. Chemie⁴⁾ die Angabe, dass beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Resorcin in absoluten Aether eine weisse kristalline Verbindung von der Bruttozusammensetzung $C_6H_9O_2N$ entsteht, die unter dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit zerfliesst und sich grün und dann indigoblau färbt. Es schien daher durchaus annehmbar, dass die beschriebene Blaufärbung, die beim Versetzen von Zinklösungen mit Resorcin und Ammoniak auftritt, an die Anwesenheit des Zinks gar nicht gebunden sei und auch bei dessen Ausschluss auftrete.

Um dieser Frage näher zu treten, gingen wir folgendermassen vor:

I. Wir stellten zunächst die Resorcin-Ammoniak-Verbindung her durch Einleiten von Ammoniak in eine ca. 5%ige wasserfreie ätherische Resorcinlösung. Schon nach kurzer Zeit wurde diese trüb und es fielen hygroskopische Kristalle aus. Nach Abtrennen des Aethers wurden sie mit wenig Wasser versetzt, worauf sie sofort eine weinrote Farbe annahmen, die rasch in Gelb, Grün und schliesslich nach mehreren Stunden in Indigoblau überging. Bei dieser Farbvertiefung dürfte unseres Erachtens weniger der Luftsauerstoff als die Feuchtigkeit die ausschlaggebende Rolle spielen.

II. In eine ätherische Resorcinlösung wurde nur solange Ammoniak eingeleitet, dass gerade noch keine Trübung auftrat; hierauf wurde die Lösung unterteilt und mit wässrigen Zinksalzlösungen in von 0,001 gegen 0,00001 g abgestuften Mengen versetzt. Bei jedem Versuch trat sofort eine Weinrotfärbung auf, die unmittelbar in Rotblau umschlug. Die Farbintensität war einigermaßen vom Zinkgehalt abhängig, ohne jedoch zu

⁴⁾ Bd. II, 916, III. Auflage.

kolorimetrischen Messungen verwendbar zu sein. Die rotblaue Farbe verblasste bald, um nach einigen Stunden über Gelb, Grün wiederum in ein Blau überzugehen, das aber zu kolorimetrischen Messungen sich ebenfalls nicht eignete.

III. Die gleiche Versuchsreihe wie bei II wurde mit alkoholischer Resorcinlösung angestellt mit dem Ergebnis, dass hier beim Zusatz der Zinklösung zuerst ein helles Weinrot auftrat, das bald einem Gelb, Grün und schliesslich einem Blau wich. Kolorimetrische Messungen führten auch hier zu einem negativen Ergebnis.

IV. Bei Versuchen mit wässriger Resorcinlösung, die wie bei II und III mit Ammoniakgas behandelt worden war, trat beim Vermischen mit der Zinklösung sofort eine gelbe Farbe auf, die nach mehrtägigem Stehen über Grün schliesslich in Blau umschlug.

V. Parallel zu den Versuchen II, III und IV wurden an Stelle der Zinklösung gleichviel Wasser zugesetzt und beobachtet, dass die ätherische Resorcinlösung zuerst eine nur kurze Zeit beständige Rotfärbung ergab, die sofort in Gelb umschlug, um schliesslich nach mehreren Stunden in Blau überzugehen. Bei der alkoholischen Lösung erschien sofort ein Gelb und schliesslich ein Grün; ähnliche Verhältnisse wurden mit wässriger Resorcinlösung erhalten, allerdings mit wesentlich verzögertem Reaktionsverlauf.

Aus den vorstehenden Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass die beim Versetzen von Zinklösungen mit Resorcin und Ammoniak beobachtete Blaufärbung auch bei Abwesenheit des Zinks entsteht und daher zu Trugschlüssen führen kann. Hingegen wird die Blaufärbung durch die Gegenwart des Zinks beschleunigt. Die Beschleunigung ist jedoch in der Regel der Zinkkonzentration nicht derart proportional, dass aus der Farbintensität auf den Zinkgehalt geschlossen werden könnte.

Wir geben die vorstehenden Beobachtungen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, da dies nicht im Rahmen unserer Aufgabe lag, bekannt, in der Annahme, dass sie Laboratorien, die die kolorimetrische Zinkbestimmung anwenden oder anwenden möchten, nützlich sein könnten.

Zusammenfassung.

Die von *del Campe Cerdan* beobachtete Blaufärbung, die beim Versetzen von ammoniakalischer Zinklösung mit Resorcinlösung und Ammoniak entsteht und von *Snell* zur kolorimetrischen Bestimmung des Zinks empfohlen wird, tritt auch bei Abwesenheit des Zinks auf. Sie wird allerdings durch die Gegenwart des Zinks beschleunigt. Zur quantitativen Zinkbestimmung scheint sie sich daher unseres Erachtens nicht zu eignen, da sie zu Fehlergebnissen führen kann.