

Results

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
taken	obtained	% Mg
3,852 mg	3,852 mg	9,90%
4,447 mg	4,449 mg	9,91%
3,296 mg	3,269 mg	9,82%
	Theory	9,86%

Separation of Beryllium and Aluminium.

One of the authors¹⁷⁾ suggested that the 8-oxy-quinoline method for the micro determination of aluminium could be used for the

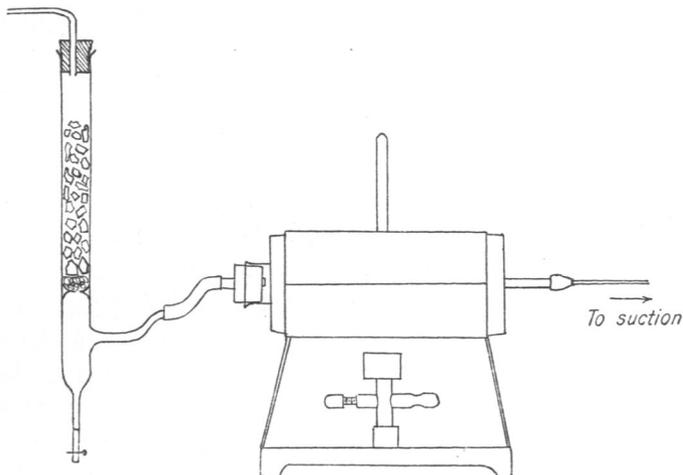


Fig. 3.

separation of beryllium and aluminium since no insoluble compound of beryllium is formed under the conditions of the aluminium determination¹⁸⁾. This idea was investigated using amounts of beryllium ranging from one to twentyfive times as much beryllium as aluminium. The results obtained were excellent and proved that this separation is satisfactory. The method of precipitation is the same as that used for the determination of aluminium alone. The results of the analyses follow.

¹⁷⁾ A. BENEDETTI-PICHLER, *Mikrochemie*, *PREGL-FESTSCHRIFT*, 12 (1929).

¹⁸⁾ I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL, *J. A. C. S.*, 50, 1900 (1928); M. NIESSNER, *Ztschr. f. analyt. Chem.*, 76, 135 (1929).

$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ taken	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ taken	Oxy-quinoline compound obtained	% Al_2O_3
4,168 mg	7,5 mg	4,055 mg	10,79%
2,439 mg	7,0 mg	2,367 mg	10,77%
3,603 mg	7,5 mg	3,317 mg	10,83%
2,143 mg	7,5 mg	2,068 mg	10,72%
1,927 mg	10,0 mg	1,878 mg	10,81%
3,189 mg	15,0 mg	3,103 mg	10,80%
1,622 mg	17,5 mg	1,572 mg	10,76%
2,412 mg	25,0 mg	2,345 mg	10,79%
2,690 mg	27,0 mg	2,602 mg	10,74%
2,022 mg	30,0 mg	1,965 mg	10,78%
1,869 mg	27,0 mg	1,823 mg	10,82%
2,402 mg	50,0 mg	2,335 mg	10,78%
1,933 mg	50,0 mg	1,879 mg	10,78%
1,962 mg	50,0 mg	1,900 mg	10,74%

Separation of Beryllium and Magnesium.

The authors first tried to apply the method of STREBINGER and REIF to the separation of magnesium and beryllium. It was thought that the addition of citric or tartaric acid would prevent the precipitation of beryllium on addition of the 8-oxy-quinoline and ammonium hydroxide. It was found that the beryllium did not precipitate in a solution which contained twice its equivalent weight of tartaric acid.

The precipitation was carried out exactly as described by STREBINGER and REIF only adding sufficient tartaric acid to prevent the precipitation of the beryllium.

Some of the results obtained by this method follow.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ taken	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ taken	Oxy-quinoline compound obtained	% Mg
3,506 mg	0,35 mg	5,603 mg	11,15%
3,700 mg	0,35 mg	5,383 mg	10,16%
3,611 mg	0,35 mg	5,586 mg	10,79%
3,819 mg	0,35 mg	5,508 mg	10,06%
4,320 mg	0,35 mg	6,689 mg	10,78%

The high results obtained by this method are due to the fact that the precipitate of the 8-oxy-quinoline compound of magnesium was very fine when precipitated in this way and was very difficult to filter. The precipitate clogged the filter and prevented thorough washing. Drying the precipitate before washing or washing with ammonium nitrate solution did not improve the filtration.

The authors therefore turned to the separation of beryllium and magnesium by other means.

GLASSMAN¹⁹⁾ describes a method for the precipitation of beryllium hydroxide with potassium iodide and potassium iodate which he claims will be unaffected by the presence of calcium or magnesium.

BLEYER and BOSHART²⁰⁾ precipitate beryllium with ammonium hydroxide in the presence of ammonium chloride and obtain good results. RUDISULE²¹⁾ states that beryllium hydroxide is precipitated best by exactly neutralizing the solution with ammonia; any excess would introduce an error. A. KLING and A. LASSIEUR²²⁾ have found that it is possible to precipitate aluminium hydroxide completely without also precipitating magnesium even if no ammonia salts are present if the pH of the solution is exactly 7. It was thought that the beryllium would react in an analogous manner. It was found that the condition of exact neutrality could be most closely approached by blowing a stream of air containing ammonia over a hot solution of beryllium and magnesium²³⁾. The beryllium is precipitated quantitatively without precipitating any of the magnesium. The air contained only a small amount of ammonia and only a small part of this could dissolve in the hot solution, thus preventing an excess.

The complete procedure for the separation is as follows.

The beryllium and magnesium salts were dissolved in 1,5 cc of water in a micro beaker. Three drops of concentrated hydrochloric acid and a drop of methyl red solution added. The beaker was

¹⁹⁾ GLASSMAN, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **39**, 3368 (1906).

²⁰⁾ BLEYER and BOSHART, Ztschr. f. analyt. Chem., **51**, 748 (1912).

²¹⁾ RUDISULE, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente.

²²⁾ A. KLING and A. LASSIEUR, Ztschr. f. analyt. Chem., **71**, 135 (1927).

²³⁾ A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. f. analyt. Chem., **64**, 425 (1924).

then placed on the water bath and heated. A stream of ammonia-carrying air was then passed over the solution by means of a capillary tube (Fig. 4) the end of which was about 1,5 cm above the surface of the solution. A 10% ammonia solution is used as the source of ammonia. The stream of air was just strong enough to cause a depression in the surface of the liquid and was directed to one side of the beaker. This caused a stirring of the solution

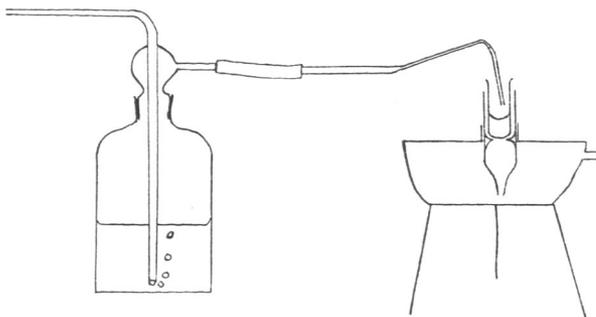


Fig. 4.

and aided in the rapid precipitation of the beryllium hydroxide. In a few minutes the beryllium was completely precipitated and the solution became yellow. The air stream was then removed and the solution heated for a few minutes longer. It was then removed from the water bath and filtered by means of a porcelain filter stick. The filtrate was caught in a previously weighed beaker. The precipitate was washed twice with hot water containing ammonia²⁴). The filtrate contains only the magnesium which can be determined as ammonium magnesium phosphate as described above.

It is important to have the concentration of the magnesium not less than 0,5 mg per cc in the solution in which it is to be determined. If the solution is too dilute it can be quickly concentrated by heating on a water bath and blowing a gentle stream of air over the surface of the liquid.

²⁴) C. L. PARSONS and BARNES, Journ. Amer. Chem. Soc., 28, 1589 (1906), recommend washing with water containing an electrolyte as they claim the beryllium hydroxide is otherwise converted to a colloidal form which would pass through the filter.

Some of the results obtained in mixtures of magnesium and beryllium follow.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ taken	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ taken	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtained	% Mg
3,630 mg	7,0 mg	3,608 mg	9,85%
4,123 mg	7,0 mg	4,069 mg	9,78%
4,072 mg	7,0 mg	4,065 mg	9,88%
3,924 mg	70,0 mg	3,882 mg	9,80%
2,615 mg	55,0 mg	2,588 mg	9,81%
		Theory . . .	9,86%

Elimination of Molybdenum.

The molybdenum remaining after the phosphate determination in the form of the excess ammonium molybdate reagent must be removed in order to prevent it from interfering with the subsequent determinations. It can be removed most easily by precipitating with hydrogen sulphide. The latter can easily be removed after the precipitation by boiling the solution. The strong nitric acid added in the phosphate determination must be removed prior to the precipitation with hydrogen sulphide as it will otherwise oxidize the latter and the coagulated mass of free sulphur may prevent proper washing of the precipitate.

The filtrate from the phosphate determination is evaporated on a water bath to a syrupy consistency in a quartz evaporating dish. One or two cc. of concentrated sulphuric acid are then added and the residue dissolved by heating. When the solution becomes clear and all of the residue has been dissolved, an equal volume of water is carefully added and the solution transferred to a large testtube (Fig. 5). The testtube is fitted with a stopper with a short glass tube which in turn is closed with a piece of rubber tubing and a pinchcock. The hydrogen sulphide is led in, first with a loosened stopper, then with a tightly closed stopper. In this way the air is displaced from the testtube and the hydrogen sulphide is admitted under pressure. After remaining attached to the source of gas for five minutes the pinchcock is closed and the tube heated in a water bath. It is then filtered and the filtrate again treated with hydrogen sulphide. This procedure is repeated

until no further precipitate is obtained on adding hydrogen sulphide. The precipitate is then washed twice with hot water and the filtrate and washings evaporated to two cc.

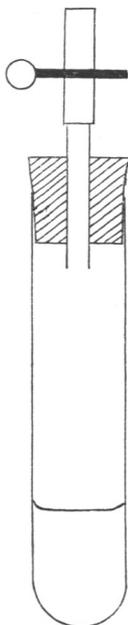
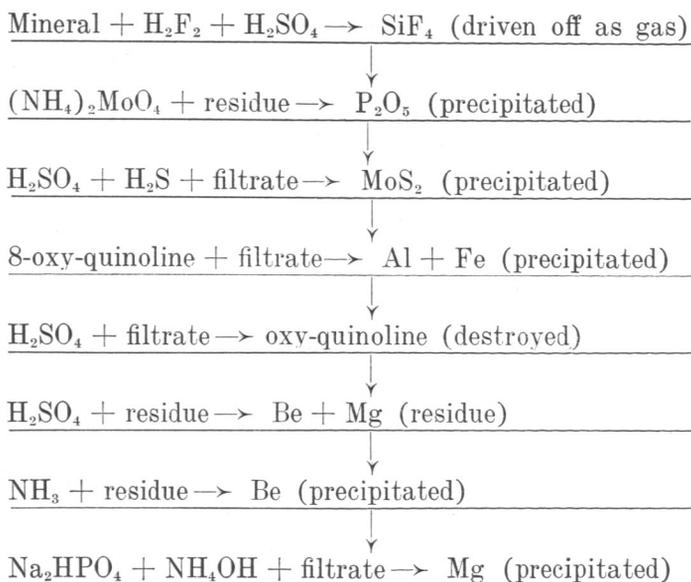


Fig. 5.

In solutions strongly acid with sulphuric acid, molybdenum will give a blue color to the solution and this may aid in showing when the precipitation is complete.

Complete Separation.

The various individual separations discussed above have been combined into a general scheme of separation. As mentioned in the introduction a tentative plan had been drawn up and the individual separations and determinations arranged as far as possible to fit into this general scheme. As yet the authors have not carried out a complete separation but are working on the problem. The following plan is suggested as the basis for such a complete separation. It is based on the individual separations which have been experimentally proven.



The silicates are first decomposed and the silicon removed by treatment of the mineral with hydrofluoric and sulphuric acids in a platinum crucible which leaves a sulphuric acid solution of the other constituents. The phosphate determination is next carried out as described above. The molybdenum in the excess reagent is removed with hydrogen sulphide as it would interfere with the subsequent determinations. After removal of the molybdenum, the aluminium and iron can be determined with 8-oxy-quinoline. The excess of the latter reagent and the ammonium acetate is removed by treatment with concentrated sulphuric acid with the possible addition of a few drops of concentrated nitric acid. The beryllium and magnesium are now determined together as the anhydrous sulphates. On dissolving this residue the magnesium can be determined after precipitating the beryllium as the hydroxide by the method given above.

Summary.

The micro determination of P_2O_5 , Al, Fe, Be, and Mg have been investigated to determine their applicability to a system of separation. In the case of magnesium and beryllium new methods

of determination were worked out. A plan of separation of these ions has been suggested. The conclusions set forth in this paper are based on experimental data secured through numerous determinations. These determinations involved about one hundred macro and over three hundred micro weighings. The authors are at present continuing the work of carrying out a complete separation of all ions listed above.

Beiträge zur Auswertung chemischer Reaktionen für mikroanalytische Zwecke.

Von **Richard Berg**.

Chemisches Institut der Universität Königsberg, Pr.

(Eingelangt am 9. April 1930.)

Die Verwendung des o-Oxychinolins zur kolorimetrischen Mikrobestimmung von Metallen.

Magnesium-Bestimmung.

Unter Mitwirkung von **W. Wölker** und **E. Skopp**.

Pharmakologisches Institut der Universität.

Die vor einiger Zeit an dieser Stelle für die gravimetrische Mikrobestimmung der Metalle Magnesium¹⁾ und Aluminium²⁾ beschriebene Methode unter Verwendung des o-Oxychinolins legt den Gedanken nahe, diese auch auf die übrigen, durch o-Oxychinolin fällbaren Metalle auszudehnen. Die Schwerlöslichkeit der Oxychinolinmetallkomplexe, die damit verbundene hohe Fällungsempfindlichkeit und niedrige Erfassungsgrenze sowie der geringe Prozentgehalt des im Komplex gebundenen Metalles sprechen zunächst für die Möglichkeit einer mikrochemischen Auswertung, worauf **BERG**³⁾ bereits hingewiesen hat. Wenn diese nicht immer zu erreichen ist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die meisten Metalloxychinolate noch che-

¹⁾ **STREBINGER** und **REIF**, Mikrochemie, **PREGL-FESTSCHRIFT**, 319 (1929).

²⁾ **BENEDETTI-PICHLER**, ebenda, S. 6.

³⁾ **R. BERG**, Journ. f. prakt. Chem., **115**, 178 (1927); Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 341; **71**, 171, 321, 369; **72**, 177 (1927); **76**, 193 (1929); s. a. Pharm. Ztg., **74**, 1364 (1929).

misch gebundenes Wasser enthalten, das beim Trocknen bei höherer Temperatur hartnäckig zurückgehalten wird. Mit dem Entwässerungsprozeß vollzieht sich gleichzeitig ein makroanalytisch zwar nur wenig ins Gewicht fallender Zersetzungsvorgang des Metalloxychinolinkomplexes, der sich jedoch bei Mikromengen erheblich bemerkbar machen kann.

Als in jedem Falle auch für Mikrobestimmungen brauchbar, ist daher die maßanalytische Methode anzusehen und so wurde diese seinerzeit auch zur Bestimmung geringer Metallmengen von BERG empfohlen⁴⁾. Die maßanalytische Bestimmung hat gegenüber der gravimetrischen den Vorteil, daß sie unabhängig vom Wassergehalt der gefällten Oxychinolinmetallverbindungen die organische Komponente mit der Genauigkeit einer jodometrischen Bestimmung eines Phenolderivates zu erfassen gestattet⁵⁾. Die Begründung nebst Ausführungsweise wurde seinerzeit ausführlich beschrieben und es sei hier deshalb nur darauf verwiesen.

Eine weitere Auswertung der Oxychinolinmethoden für mikroanalytische Zwecke bietet das kolorimetrische Verfahren. Dieses ist von YOSHIMATSU⁶⁾ zur Bestimmung des Magnesiums im Blute ohne vorhergehende Abscheidung des Calciums, wie es im Prinzip seinerzeit für die Makrotrennung ausgearbeitet wurde⁷⁾, empfohlen worden.

Die kolorimetrische Bestimmung beruht darauf, daß das o-Oxychinolin als Phenolderivat mit Phosphormolybdänsäure, bzw. Phosphor-Wolfram-Molybdänsäure⁸⁾ in alkalischer Lösung unter Bildung von blau gefärbten kolloid gelösten niederen Oxyden des Molybdäns und Wolframs reagiert. Durch Vergleich einer unter gleichen Bedingungen erzeugten Färbung in einer Standardlösung oder mit einer entsprechenden Farbenskala kann die Magnesiummenge ermittelt werden.

Die kolorimetrische Bestimmung der Metalle, die mit o-

⁴⁾ R. BERG (l. c.), s. a. KOLTHOFF, Pharm. Ztg., **72**, 1173 (1927).

⁵⁾ R. BERG, Pharm. Ztg., **71**, 1542 (1926).

⁶⁾ The Tohoku, Journ. of Exp. Med., **14**, 29 (1929).

⁷⁾ R. BERG, Ztschr. f. analyt. Chem., **71**, 33 (1927).

⁸⁾ FOLIN u. DENIS-TISDALL, Journ. of biol. Chem., **22**, 305 (1915), u. ebenda **44**, 409 (1920).

Oxychinolin fällbar sind, dürfte mit wenigen Ausnahmen⁹⁾ eine allgemeine Anwendung finden, wobei die seinerzeit angegebenen Fällungsempfindlichkeiten sich durch geeignete Arbeitsweise, wie im weiteren gezeigt wird, noch soweit steigern lassen, daß solche Metallmengen bestimmbar werden, mit denen wir es bei biologischen Prozessen zu tun haben.

Da die Methode der Magnesiumbestimmung von YOSHIMATSU (l. c.) nur unter bestimmten Bedingungen zuverlässige Werte liefert, wird im folgenden das modifizierte Verfahren beschrieben, wobei an entsprechender Stelle auf die wesentlichen, zur Erzielung befriedigender Resultate maßgebenden Punkte hingewiesen wird.

Für die im folgenden beschriebenen Bestimmungen wurden nur reinste Reagenzien (MERCK) verwendet. Die Lösungen wurden mit einem in Quarzgefäßen destillierten Wasser hergestellt.

Zur Herstellung des Phenolreagenses¹⁰⁾ werden 100 g Natrium-Wolframat, 20 g Phosphor-Molybdänsäure und 50 ccm 85%ige Phosphorsäure mit so viel Wasser versetzt, daß eine vollkommene Lösung eintritt. Darauf wird 2 Stunden gekocht, abgekühlt und zu einem Liter mit Wasser aufgefüllt.

In einem Zentrifugierröhrchen aus Quarz (etwa 15 ccm Inhalt) wird die Magnesiumlösung mit 0,3 bis 0,5 g Ammoniumchlorid versetzt, auf 5 ccm mit Wasser aufgefüllt und auf etwa 90° erwärmt. Darauf werden 0,2 ccm einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen o-Oxychinolinlösung und 0,4 ccm einer 25%igen Ammoniaklösung hinzugegeben. Der Fällungsvorgang wird nun dadurch eingeleitet, daß man mit Hilfe eines in einem Glasstab eingeschmolzenen Glassplitters aus Schott'schem Hartglas¹¹⁾ durch leichtes Ansetzen der Spitze an die Gefäßwandung zwei Minuten mit mäßigem Druck reibt. (Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß besonders bei der Bestimmung geringer Magnesiummengen unter 15 γ die Glassorte eine wesentliche Rolle bei der Fällung spielt.) Diese so angeimpfte Reaktionsflüssigkeit wird dann 10 Minuten in kochendem Wasserbade stehengelassen. Durch darauffolgendes 4 Minuten langes Zentrifugieren (bis

⁹⁾ Nach bisherigen Untersuchungen wird die Wechselwirkung zwischen o-Oxychinolin und Heteropolysäuren durch Kupfer stark beeinflusst. (Biochem. Ztschr. zurzeit im Druck.)

¹⁰⁾ RONA, „Das Praktikum der Physiol. Chem.“, II, Berlin (1929).

¹¹⁾ Von den verschiedenen Glassorten erwies sich das Blei-Zinkglas am geeignetsten.

2000 Touren) wird der Niederschlag abgeschleudert und nach dem Abhebern der überstehenden Lösung dreimal mit je 2 ccm einer warmen 5%igen gegen Phenolphthalein mit Ammoniak neutralisierten Ammoniumacetatlösung gewaschen. Die Trennung von der Waschflüssigkeit geschieht ebenfalls durch Zentrifugieren. Nunmehr wird das Magnesiumoxychinolat in 0,5 ccm n-Salzsäure gelöst und in ein Meßkölbchen von 25 ccm Inhalt mit wenig Wasser übergespült. Nach Zusatz von 5 ccm 20% iger Sodalösung und 1 ccm des Phenolreagens wird bis zur Marke aufgefüllt, eine halbe Stunde auf 80° erwärmt und nach einer halben Stunde mit einer unter gleichen Bedingungen gleichzeitig angesetzten Standardlösung kolorimetrisch verglichen. Bei Mengen bis zu 5 γ hat sich die Anwendung des DUBOSQ-Kolorimeters ausgezeichnet bewährt. Bei geringeren Mengen ist es zweckmäßiger, mit einer Farbenskala zu vergleichen.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate einiger Bestimmungen reiner Mg-Lösungen, die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt wurden. Um jegliche Beeinflussung auszuschalten, wurden dem Ausführenden¹²⁾ unbekannte Mengen zur Bestimmung gegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stehen die gefundenen Werte im allgemeinen mit den gegebenen in zufriedenstellender Übereinstimmung.

Tabelle I.

Gegebene Magnesiummenge	Gefundene Magnesiummenge	Gegebene Magnesiummenge	Gefundene Magnesiummenge
	in γ		in γ
15	14,9	9	9
15	15,1	8	8,3
13	11,5	7	8,5
12	11,1	6	5,5
10	11	5	4,4

Die Bestimmung geringer Mengen Magnesium in Gegenwart extrem hoher Mengen Calcium veranschaulicht die Tabelle II. Die Ausführung war im allgemeinen wie oben beschrieben, mit dem

¹²⁾ E. SKOPP (s. o.).

einzigsten Unterschiede, daß zur Fällung des Magnesiums 0,5 ccm der 2%igen alkoholischen Oxychinolinlösung verwendet wurden. Dies geschah im Hinblick darauf, daß auch Calcium mit Oxychinolin komplexe Verbindungen liefert, die jedoch im Gegensatz zum Magnesium unter den genannten Arbeitsbedingungen in Lösung bleiben¹³⁾.

Tabelle II.

In Gegenwart von 100 γ Ca		In Gegenwart von 200 γ Ca	
gegebene Magnesiummenge in γ	gefundene Magnesiummenge	gegebene Magnesiummenge in γ	gefundene Magnesiummenge
13	12,2	13	11,8
11	11,8	10	10,9
10	9,5	10	8,9
10	9,0	7	7,7
8	8,4	6	5,3
7	7,3	5	5,7

Das folgende Beispiel zeigt die praktische Anwendung der Oxychinolinmethode für die Bestimmung des Magnesiums im Pferdeblutserum. Hierbei bedeutet a) die gefundene Menge Mg in 0,5 ccm des entweißten Blutserums. Bei b) wurde vor der Bestimmung noch eine gemessene Menge Magnesiumlösung, und zwar 5 γ Magnesium entsprechend hinzugefügt.

a) In 0,5 ccm Blutserum gefunden: 17 γ g, bzw. 16 γ g Magnesium.

b) In 0,5 ccm Blutserum + 5 γ g Mg gefunden: 20 γ g, bzw. 20 γ g Magnesium.

Statt des im Mittel aus der Versuchsreihe a) und b) ermitteltem Magnesiumgehalte von 21,5 γ g wurden demnach 20 γ g gefunden¹⁴⁾, was einem absoluten Fehler von —7% entspricht.

Bei einiger Übung dieser technisch nicht ganz einfachen Methode, lassen sich noch auf $\pm 3\%$ genaue Werte erzielen.

¹³⁾ Siehe R. BERG (l. c.).

¹⁴⁾ W. WÖLKER (s. o.).

Nachweis und Bestimmung geringer Selenigsäure- und Kieselsäuremengen mit Hilfe von Pyrrol.

(Gemeinsam mit M. Teitelbaum.)

Chem. Institut der Universität.

Vor kurzem wurde an anderer Stelle¹⁾ über die Verwendung des Pyrrols zum Nachweis der selenigen Säure berichtet. Die Reaktion beruht auf der Oxydation des Pyrrols unter geeigneten Bedingungen zu einem blauen Farbstoff unbekannter Zusammensetzung, der Pyrrolblau genannt wurde.

Der Vorteil dieses Nachweises gegenüber der bekannten C o d e i n m e t h o d e von DRAGENDORFF²⁾ liegt darin, daß er auch in Gegenwart größerer Mengen Eisen eindeutig ist. Es hat sich sogar gezeigt, daß Eisen die Empfindlichkeit des Nachweises durch katalytische Wirkung in hohem Maße begünstigt. Während z. B. in phosphorsaurem Lösung die Empfindlichkeit des Selenachweises nur 1 : 500.000 beträgt, bewirkt ein Zusatz von 5 bis 10 mg Eisen eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf etwa 1 : 12,000.000.

Die gegenüber der selenigen Säure geringere Oxydationswirkung der Selen-, Tellur- und Tellurigensäure wirkt sich in einer schwächeren Färbung, bezw. der geringeren Empfindlichkeit aus, die für mikroanalytische Zwecke nicht in Betracht kommt.

Eine weitere Verwendung findet das Pyrrolreagens zum Nachweis und kolorimetrischen Bestimmung geringer Kieselsäuremengen. Die bekannte Reduktionswirkung anorganischer³⁾ sowie insbesondere organischer⁴⁾ Agenzien auf Heteropolysäuren des Molybdäns konnte auch in diesem Falle mit Erfolg herangezogen werden. Bei der Wechselwirkung zwischen Pyrrol und der Silikomolybdänsäure bildet sich Pyrrolblau und

¹⁾ Ber. zurzeit im Druck.

²⁾ Vergl. auch SCHMIDT, Arch. d. Pharm., **252**, 161 (1924), s. a. C. Bl., **I**, 944 (1900).

³⁾ DENIGÉS, „Mikrochemie“, PREGL-FESTSCHRIFT, 27 (1929); (daselbst nähere Literaturangaben).

⁴⁾ FEIGL u. KRUMHOLZ, ebenda, S. 77; VÁSÁRHELYI, ebenda, S. 329.

Molybdänblau. Die beiden färbenden Bestandteile sind in starken Säuren kolloid gelöst einige Zeit beständig und lassen sich für eine kolorimetrische Bestimmung auswerten. Diese ist jedoch nur bei Abwesenheit von starken Oxydations- und Reduktionsmitteln eindeutig. Eisensalze stören nicht, falls die Reaktion in phosphorsaurer Lösung ausgeführt wird. Auch Arsen- und Phosphorsäure sind ohne Einfluß, wenn deren Konzentration nicht zu hoch ist. So lassen sich noch nach der weiter unten angegebenen Arbeitsweise 3,7 γ Kieselsäure in Gegenwart von 10 mg Arsen- und 5 mg Phosphorsäure nachweisen und kolorimetrisch bestimmen. Arsenige Säure stört, kann aber durch Oxydation zu Arsensäure unschädlich gemacht werden.

Auch selenige Säure bildet bekanntlich mit Molybdänsäure den Heteropolysäuren nahe verwandte Verbindungen⁵⁾, die einen empfindlichen Nachweis mit Pyrrol ermöglichen. So lassen sich noch 0,35 γ Selen in 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) nachweisen. Diese Reaktion, obwohl sehr empfindlich (1 : 30.000.000), ist jedoch nicht so spezifisch wie die mit Pyrrol allein ausgeführte (s. u. Ausführung a), die bei Abwesenheit von Reduktions- und Oxydationsmitteln durch Verbindungen, die mit Molybdänsäure Heteroverbindungen bilden, nicht gestört wird.

Selen. a) Die Selenigsäurelösung (1 bis 2 ccm) wird mit 1 ccm einer 5%igen Eisenchloridlösung versetzt, mit Phosphorsäure (Dichte: 1,85) auf 10 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. Nach gründlichem Durchmischen gibt man 5 bis 10 Tropfen einer 1%igen äthylalkoholischen⁶⁾ Lösung des Pyrrols⁷⁾ hinzu und mischt ebenfalls gründlich durch.

b) 1 bis 2 ccm Selenigsäurelösung werden mit 2 ccm einer 8%igen Ammoniummolybdatlösung und 10 ccm Schwefelsäure (1:1)

⁵⁾ PRANDTL, Ztschr. f. anorg. Chem., **93**, 45 (1915); s. a. ROSENHEIM, ebenda, **93**, 273 (1915).

⁶⁾ Der zur Herstellung des Reagenses verwendete Alkohol muß aldehydfrei sein, da Aldehyde in stark saurer Lösung mit Pyrrol ebenfalls intensive orange Färbungen liefern.

⁷⁾ Frisch destillierter bei 130—31° übergehender Anteil des landesüblichen Produktes.

versetzt. Nach dem Abkühlen werden 5 Tropfen des Pyrrolreagens hinzugegeben.

Wie schon erwähnt, ist der Nachweis des Selen in dieser Form nicht eindeutig. Es ist ratsam, sich stets durch einen Blindversuch von der Reinheit der Reagenzien zu überzeugen. Geringe Mengen Kieselsäure, wie sie bereits aus Glasgefäßen herausgelöst werden, können nämlich durch eine ähnliche Blaufärbung die Anwesenheit von Selen vortäuschen.

Silicium. Die Ausführung ist der bei Selen unter b) beschriebenen analog. Bei Abwesenheit von Arsen- und Phosphorsäure läßt sich der Nachweis folgendermaßen ausführen:

1 bis 2 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit 1 Tropfen der Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und nach Zusatz von 2 ccm Ammoniummolybdat bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird, wie unter b) angegeben, weiter verfahren. Es lassen sich noch auf diese Weise 0,7% SiO_2 in 10 ccm Gesamtvolumen erkennen.

Bestimmung von Selen und Silicium. Die, wie oben beschrieben, erzeugten Färbungen können, falls größere Mengen der zu bestimmenden Substanz vorliegen, mit Hilfe eines DUBOSQ-Kolorimeters durch Vergleich mit einer gleichzeitig unter denselben Bedingungen angesetzten Standardlösung kolorimetrisch bestimmt werden. In ganz geringer Konzentration lassen sich Selenige- sowie Kieselsäure zweckmäßiger auf die Weise ermitteln, daß man die Färbungen in eine Skala von Vergleichsfärbungen einreihet. (Für häufige Untersuchungen ist es vorteilhafter, eine mit Hilfe von stabilen Farbstoffen entsprechende stufenweise Farbenabstufung herzustellen.) Im folgenden sollen einige Beispiele die Anwendung der Methode zur Bestimmung geringer Mengen von seleniger Säure und Kieselsäure dartun.

Zu beachten ist hierbei, daß der blaue Farbton nur kurze Zeit beständig ist und allmählich unter Selbstersetzung des Reagens eine Veränderung nach Braun erleidet. Als günstigste Wartezeit erwies sich für größere Substanzmengen eine solche von 5 Minuten, für kleinere eine solche von 10 Minuten. Bei der Herstellung einer Farbenskala ist naturgemäß dieses zu berücksichtigen.

Gegeben Selen in γ	Gefunden Selen in γ	Gegeben Silicium in γ	Gefunden Silicium in γ
10	8,5	11,3	12,0
8	7,4	8,2	9,0
4	4,1	6,3	6,9
2	1,8	4,6	4,2
2	2,3	2,5	2,1

Gravimetrische Mikrobestimmung des Kupfers und Titans mit Hilfe von 5,7-Dibrom-o-Oxychinolin.

(Gemeinsam mit H. Küstenmacher.)

Chem. Institut der Universität.

Der mannigfachen Verwendungsmöglichkeit des o-Oxychinolins¹⁾ haftet der wesentliche Nachteil an, daß das Reagens kein spezifisches ist. Durch Einführung von geeigneten Substituenten läßt sich jedoch die Spezifität wesentlich erhöhen. So wird beispielsweise durch Einführung von Brom in Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe die Stabilität der inneren Metallkomplexe dermaßen erhöht, daß im Gegensatz zu o-Oxychinolin, das nur in essigsaurer mit Natriumazetat gepufferter Lösung schwer lösliche Metallkomplexe liefert, das 5,7-Dibrom-o-Oxychinolin selbst in mineralaurer Lösung mit den Metallen Kupfer, Titan und Eisen schwer lösliche und wasserfreie Komplexsalze²⁾ liefert, wodurch sich weitgehende Trennungsmöglichkeiten ergeben. Die Fällungsempfindlichkeit und Erfassungsgrenze gestattet eine mikroanalytische Auswertung. Dank der Stabilität der Verbindungen gegenüber höherer Temperatur sowie des geringen Prozentgehaltes an gebundenem Metall kann das Reagens für mikroanalytische Zwecke mit Erfolg Verwendung finden. So enthält die Dibrom-Oxychinolin-

¹⁾ R. BERG, Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 347 (1927), Pharm. Ztg., **74**, 1364 (1929); s. a. HAASE, Ztschr. f. analyt. Chem., **78**, 113 (1929).

²⁾ In mineralaurer Lösung schwer lösliche Anlagerungsverbindungen bilden noch Molybdän-, Wolfram- u. Vanadinsäure.

Verbindung des Kupfers, entsprechend der Zusammensetzung $(C_9H_4Br_2ON)_2Cu$, 9,53%, die des Titans $(C_9H_4Br_2ON)_2TiO$ 7,18% und die des Eisens $(C_9H_4Br_2ON)_3Fe$ 5,81% an entsprechendem Metall. Die Fällungsempfindlichkeiten betragen sowohl bei Kupfer als auch bei Titan 1:1.000.000. Die des Eisens beträgt nur 1:500.000 und bietet gegenüber den bisher bekannten, bedeutend empfindlicheren Nachweis- und Bestimmungsmethoden keine wesentlichen Vorteile. Im folgenden sei die Vorschrift für die Bestimmung von geringen Kupfer- und Titan-Mengen gegeben.

Zur Herstellung des Reagenses werden 3 g o-Oxychinolin in 30 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst und in 250 ccm bei 0° gesättigtem Bromwasser unter lebhaftem Umrühren gegossen. Das Bromierungsprodukt fällt als flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser bromidfrei gewaschen und aus Eisessig, Aceton oder Benzol umkristallisiert wird. Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde eine etwa 0,1%ige Lösung des Dibrom-o-Oxychinolins in Aceton verwendet.

Zu der schwach salz- oder salpetersauren Metallsalzlösung gibt man einige Kubikzentimeter Aceton. (Die besten Werte wurden in Lösungen erzielt, deren Acetongehalt etwa 30% und deren Säuregehalt einer n/40- bis n/50-Konzentration entsprach.) Nach dem Erwärmen auf etwa 50° gibt man unter Umrühren tropfenweise die Reagenzlösung hinzu. Für die im folgenden angegebenen Mengen genügen 5 ccm der 0,5%igen Reagenzlösung. Nach etwa 3 bis 5 Minuten gelindem Sieden wird je nach der Menge des Niederschlages durch entsprechende Mikrofiltertiegel filtriert (z. B. Schott'sche Glasfiltertiegel. Für Kupferbestimmung Gr. 3, für Titanbestimmung Gr. 4) und mit warmem Waschwasser gewaschen, dessen Säure- und Acetongehalt den bei der Fällung angegebenen Konzentrationen entspricht. Der bei 110 bis 120° getrocknete Niederschlag gelangt zur Wägung. Unter Verwendung der entsprechenden Umrechnungsfaktoren (s. o.) wird der Gehalt an Metall ermittelt. Die folgenden Tabellen zeigen die nach dieser Arbeitsweise erzielten Ergebnisse von Lösungen von bekanntem, nach bewährten Methoden auf makroanalytischem Wege ermittelten Metallgehalte. Nach entsprechender Verdünnung wurden die für nachfolgende Bestimmungen verwendeten Mengen mit Hilfe einer Mikropipette zugeteilt.

I.			II.		
Angewandte Kupfermenge in mg	Gewicht des Niedersch. in mg	Gefundene Kupfermenge in mg	Angewandte Titanmenge in mg	Gewicht des Niedersch. in mg	Gefundene Titanmenge in mg
0,051	0,49	0,047	0,031	0,41	0,029
0,041	0,40	0,038	0,031	0,42	0,030
0,030	0,31	0,030	0,021	0,30	0,022
0,020	0,20	0,019	0,021	0,27	0,019
0,010	0,10	0,009	0,010	0,14	0,010
0,010	0,12	0,011	0,010	0,13	0,009
0,010	0,11	0,010	0,010	0,14	0,010
