

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 phosphorsaurer Lösung die Empfindlichkeit des Selennachweises 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 mineralsaurer 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 mineralsaurer Lösung schwer lösliche Anlagerungsverbindungen bilden noch Molybdän-, Wolfram- u. Vanadinsäure.