Einen Beitrag zur Bestimmung kleinster Cadmium-, Wismut-, Eisen-, Blei- und Zinn-Gehalte nach photometrischen Meßmethoden liefert G. GEUER¹. Zur Messung der Farbreaktionen wurde das PULFRICH-Photometer mit der HQE-Lampe verwendet. Die Hg-Filter 436, 546 und 578 ermöglichen es, mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge zu arbeiten.

1. Die Bestimmung von *Cadmium* beruht auf der Bildung eines violettroten Komplexes mit Diphenylcarbazid² in alkoholischer Lösung. In einen 25 ml-Meßkolben gibt man 10 ml Alkohol und 1 ml 2%iger alkoholischer Diphenylcarbazid-Lösung. Man pipettiert 1 ml der neutralen Cadmiumacetat-Lösung zu und versetzt die hellviolette Lösung mit 2 Tropfen 0,2 n Natronlauge, worauf die Farbe nach Orange umschlägt und der p_H -Wert auf 7,8—8 ansteigt. Man läßt 15 min stehen und titriert mit 0,02 n Essigsäure vorsichtig zurück. Die maximale Farbtiefe wird bei p_H 6,8—7 (violettrot) erreicht. Der Meßkolben wird schließlich mit Alkohol zur Marke aufgefüllt und die Farbtiefe nach weiteren 10 min in 1 ml-Küvette gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindprobe mit Hg-Filter 546 gemessen. Entsprechend den Cd-Gehalten entsteht proportionale Extinktion. Das Verfahren wurde an Cd-Mengen von 0,01—0,1 mg Cd erprobt.

2. Die Bestimmung von *Wismut* beruht auf der Farbreaktion mit Thioharnstoff³. In einem 25 ml-Meßkolben versetzt man die Wismutnitratlösung mit 1,25 ml konzentrierter Salpetersäure, fügt 2 g Thioharnstoff bei und füllt zur Marke auf. Der gelbe Farbkomplex ist tagelang haltbar. Man photometriert mit Hg-Filter 436. In dem gemessenen Bereich von 0,01—0,1 g Wismut gilt das BEERSche Gesetz.

3. Zur Bestimmung von *Eisen* verwendet der Verfasser die Komplexe von Fe(III) mit Sulfosalicylsäure. Man mißt entweder den rotvioletten Komplex zwischen p_H 1,6 und 2,8 oder den gelben Komplex bei p_H 6,5. Im 1. Falle versetzt man die in einem 100 ml fassenden Meßkolben befindliche Eisenlösung von p_H 2,2 mit 5 ml 2 n NH_4Cl -Lösung, 5 ml 10%iger Sulfosalicylsäurelösung von p_H 2,0 und einigen Tropfen Hydroperoxydlösung und füllt auf 100 ml auf. Man mißt in der 5 ml-Küvette unter Verwendung von Hg-Filter 546 gegen reines Wasser. Im 2. Falle gibt man vor dem Auffüllen auf 100 ml noch 10 g Natriumacetat zu und mißt mit Hg-Filter 436. In beiden Fällen wird für 0,025—0,4 mg Fe auf 100 ml das BEERSche Gesetz befolgt, jedoch hat die gelbe Lösung das stärkere Absorptionsvermögen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 505 bzw. 430 $m\mu$.

4. Die Bestimmung von *Blei* beruht auf der Messung der Lichtabsorption von Tetrabasenblau, das durch die Reaktion von Pb(IV) mit Tetramethyl-diparadiamido-diphenylmethan gebildet wird. 1—2 ml der neutralen Bleisalzlösung (p_H -Wert etwa 6,0) versetzt man im 25 ml-Meßkolben mit 3 Tropfen 10%igem Ammoniak, 2—3 Tropfen einer schwachen Hydroperoxydlösung und erwärmt, bis überschüssiges Hydroperoxyd zerstört und Ammoniak vertrieben ist. Man kühlt ab und fügt 10 ml Eisessig und 1 ml Reagens (1 g Salz + 15 ml Eisessig + 85 ml Wasser) zu. Nach neuerlicher Abkühlung füllt man mit Essigsäure zur Marke auf und mißt die entstandene Blaugrünfärbung gegen eine Blindprobe mit Hg-Filter 578.

5. Die Bestimmung von *Zinn* beruht auf der Reduktion von Kakothelin durch Zinn(II)-chlorid zum violetten Farbkörper, der durch Hydrazinsulfat beständig gemacht wird. In einem 25 ml-Meßkolben versetzt man die Zinn(II)-chloridlösung, deren Salzsäuregehalt 5—10 Vol% beträgt, mit 0,05 g Hydrazinsulfat und titriert mit 0,1%iger Kakothelinlösung bis zur violetten Farbsättigung.

¹ Angew. Chem. **61**, 99 (1949).

² FEIGL, F.: Qualitative Analyse mit Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. 1938.

³ MAHR, C.: Diese Z. **94**, 161 (1933).

Man füllt zur Marke auf und mißt in der 5 ml-Küvette mit Hg-Filter 546 gegen reines Wasser. 25—300 μg Zinn zeigen eine dem BEERSchen Gesetz entsprechende Absorption.

R. LANG.

Quecksilber. Zum spezifischen Nachweis von einwertigem Quecksilber verwenden M. KURAŠ und E. RUŽIČKA¹ das Amidoxim der Isobuttersäure, dessen Darstellung aus Acetoncyanhydrin, Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Alkoholat beschrieben wird². Mit Hg(I) gibt das Reagens eine weiße Trübung, die mit Ammoniak in einen braunen Niederschlag übergeht. Die Reaktion ist als Tüpfelprobe besonders empfindlich. Man bringt auf Tüpfelpapier (Schleicher-Schüll Nr. 5893) einen Tropfen der zu prüfenden Lösung und einen Tropfen der 2%igen Lösung des Reagens in 50%igem Alkohol und hält dann in NH_3 -Dämpfe. Es entsteht ein braunschwarzer Fleck. Erfassungsgrenze 0,2[B]0,04; Grenzkonzentration 1:2000 000. Chlor-Ion verhindert die Reaktion. Cu und Co stören, wenn sie gegenüber Hg(I) in mehr als der 15fachen Menge vorhanden sind. Hg(II) gibt nur einen weißen Niederschlag.

A. KURTENACKER.

Eine volumetrische Bestimmung von Quecksilber(I)-salzen nach Art der VOLHARDSchen Silberbestimmung geben F. BURRIEL-MARTI und F. LUCENA-CONDE³ an. Sie verwenden eine an Mercurirhodanid gesättigte Kaliumrhodanidlösung, wobei unter Fällung der Mercurio-Ionen die Reaktion nach der Gleichung $2 \text{Hg}_2^{2+} + [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightarrow \text{Hg}(\text{SCN})_2 + \text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ verläuft, wenn die Konzentration von $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ hoch und diejenige von $(\text{SCN})^-$ niedrig gehalten wird. Der Endpunkt wird vom Indicator Eisensulfat durch die Bildung von Eisenrhodanid angezeigt. Liegt eine Mischung von Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-salzen vor, so titriert man zunächst in gleicher Weise mit Rhodanid (Verbrauch a Formelgewichte $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$). Dann oxydiert man eine zweite Probe mit Permanganatlösung und titriert wieder mit dem Rhodanidreagens (Verbrauch b Formelgewichte $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$). Dann findet man Äquivalente $\text{Hg}_2(\text{I}) = b - a$ und $\text{Hg}(\text{II}) = 2 a - b$.

Das Reagens bereitet man durch Sättigen einer 0,1 n Kaliumrhodanidlösung mit gefällttem Mercurirhodanid nach Vorschrift von I. M. KOLTHOFF und V. A. STENGER⁴ und ermittelt Wirkungswert der Lösung mit einer Mercurulösung oder Mercurilösung von bekanntem Gehalt. Zur Quecksilber(I)-Bestimmung versetzt man 40 ml der Probelösung mit 5 ml 6 n Salpetersäure und 1 ml gesättigter Ferrisulfatlösung. Man titriert unter kräftigem Umschütteln sehr langsam, um Absorption zu vermeiden. Die anfänglich hellbraune Lösungsfarbe vertieft sich allmählich. Der Endpunkt ist auf 0,05 ml genau.

Zur Oxydation von Quecksilber(I)-salz säuert man 10 ml-Probe mit 5 ml konz. Schwefelsäure an, erhitzt auf etwa 50° und gibt aus der Bürette 0,2 n Permanganatlösung unter kräftigem Schütteln zu, bis nach gelbbrauner Färbung MnO_2 ausfällt. Man beseitigt den Niederschlag mit ein paar Tropfen 0,1 n Ferrosulfatlösung. Am Endpunkt schlägt die Lösungsfarbe nach rot um. Man kühlt, entfärbt mit ein paar Tropfen Ferrosulfatlösung, sodann titriert man nach beendigter Oxydation mit dem Rhodanidreagens wie oben.

H. ZELLNER.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen beschreiben C. W. ZUEHLKE und A. E. BALLARD⁵, wozu sie in Ergänzung zu früheren

¹ Coll. českoslov. chem. Commun. **15**, 147 (1950).

² Vgl. auch H. SCHIFF, Lieb. Ann. **321**, 370 (1902).

³ Analytica Chimica Acta **4**, 344 (1950).

⁴ Volumetric Analysis II, 340. Interscience Publishers N. Y. 1947.

⁵ Analytic Chemistry **22**, 953 (1950).