

schlag wird gewaschen und bei Gegenwart von ammoniakalischer Pufferlösung (p_H 10) in einem Überschuß von ÄDTA-Lösung gelöst. Man erhält (je nach Calciummenge) eine gelbe bis ziegelrote Farbsalzlösung, deren Absorptionsmaximum bei $410 m\mu$ liegt. — *Arbeitsweise.* Nach der üblichen Abtrennung der Restoxyde wird das Filtrat auf etwa 20 ml eingedampft und in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (5 ml) der erhaltenen Lösung wird in einem 10-ml-Zentrifugenglas mit 1 ml Pufferlösung versetzt (13,8 g NH_4Cl und 88 ml konz. Ammoniak werden in Wasser gelöst und auf 250 ml verdünnt). Man gibt tropfenweise unter ständigem Rühren 3 ml Fällungsreagens zu (100 mg N-Naphthylhydroxamat werden in einigen Millilitern Wasser gelöst. Man fügt 1 Tropfen konz. Ammoniak hinzu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Falls eine leichte Trübung zu beobachten ist, wird die Lösung vor Gebrauch filtriert), erhitzt das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren 3 min im kochenden Wasserbad, läßt anschließend langsam auf Raumtemperatur abkühlen, zentrifugiert 2 min bei etwa 3000 U/min, dekantiert die überstehende klare Lösung, wäscht den Niederschlag sorgfältig mit etwa 9 ml Waschflüssigkeit (50 ml der Pufferlösung werden mit Wasser auf 500 ml verdünnt), zentrifugiert erneut 2 min, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag unter Erwärmen (Wasserbad) in einem Gemisch aus 5 ml 0,1 M ÄDTA-Lösung und 1 ml Pufferlösung, spült mit Wasser in einen 10-ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei $410 m\mu$ unter Verwendung von 10 ml-Küvetten. Vergleichslösung ist Wasser. Anhand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—7,5 μg Ca/ml folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

¹ Chemist-Analyst 46, 31—34 (1957). Univ. Cairo, Giza (Ägypten). K. MACHNER

Quecksilber. V. ŠEDIVEC¹ beschreibt im Zusammenhang mit früheren Arbeiten² und in Anlehnung an eine Veröffentlichung von R. WICKBOLD³ eine maßanalytische Bestimmungsmethode von Quecksilber durch *Titration mit Natriumdiäthylthiocarbaminat* („Carbat“-) Lösung unter Verwendung von Kupfersalz als Indicator. Quecksilber bildet ein sehr schwer lösliches, farbloses Carbat, nach dessen restloser Fällung die braungelbe Färbung des Kupfercarbats auftritt und damit das Titrationsende anzeigt. An dem Quecksilberniederschlag treten aber Mitfällungserscheinungen des Kupfersalzes auf, die die Endreaktion unscharf machen. Man kann dies durch Zugabe eines Lösungsmittels für das Quecksilbercarbat verhindern. WICKBOLD verwendet Chloroform als Lösungsmittel, muß aber nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit kräftig schütteln. Nach ŠEDIVEC ist Pyridin als Lösungsmittel vorzuziehen, da dann in homogenem System gearbeitet wird. Setzt man weiter Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) und ggf. Weinsäure als Komplexbildner zu, so ist das Verfahren in Gegenwart vieler Metalle anwendbar. Störend wirken auf jeden Fall Silber, größere Mengen Wismut, ferner Cyanid, Jodid, Thiosulfat, Rhodanid und Bromid. In Anwesenheit gefärbter Ionen ist die Arbeitsweise nach WICKBOLD vorzuziehen. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt die 1—12 mg Hg enthaltende Lösung mit 1—5 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung, ggf. auch mit Weinsäure, verdünnt auf 20 ml, gibt das gleiche Volumen Pyridin sowie 1 Tropfen 0,1 n Kupfersulfatlösung zu und titriert mit 0,01 n Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung bis zur beständigen braungelben Färbung. Scheidet sich mikrokristallines Hg-Carbat aus, wird weiteres Pyridin zugegeben.

¹ Chem. Listy 51, 1471—1474 (1957) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten Prag (ČSR). — ² VAŠÁK, V., und V. ŠEDIVEC: Chem. Listy 45, 437 (1951); vgl. diese Z. 137, 224 (1952/53). — ³ Diese Z. 152, 262 (1956).

A. KURTENACKER

Die Reaktion zwischen Quecksilber(I)-salz und Kaliumhexacyanoferrat(III) hat R. S. SAXENA¹ mit Hilfe potentiometrischer Titration untersucht. Der Äquivalenzpunkt entspricht der Bildung und Fällung der Verbindung $(\text{Hg}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Andere Verbindungen sind nicht festzustellen. Die Titrations geben scharfe und reproduzierbare Resultate.

¹ J. Indian chem. Soc. **34**, 415—416 (1957). Government College, Kota (Rajasthan) (Indien).
A. KURTENACKER

Aluminium. Nach V. K. ZOLOTUCHIN¹ kann Aluminium ähnlich wie Beryllium² durch die alkalische Reaktion nachgewiesen werden, die frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd auf Zusatz einer neutralen Alkalifluoridlösung gibt: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 6 \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{AlF}_6]^{3-} + 3 \text{OH}^-$. — *Arbeitsweise.* Die zu prüfende Lösung wird mit 1 bis 0,01 n Natronlauge bis zur deutlichen Färbung (Phenolphthalein), versetzt, mit 0,1—0,01 n Salzsäure entfärbt, dann werden einige Tropfen einer etwa 1 n KF-Lösung zugegeben; eine auftretende Rosafärbung (des Phenolphthaleins) weist Al nach. Es sind Mengen bis hinab zu 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Grenzverdünnung 1:1100000) nachweisbar. Gealtertes $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagiert weniger empfindlich. Die Hydroxyde von Cr, Ni, Co und Fe^{3+} setzen kein Alkalihydroxyd auf Zusatz von KF frei, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ gibt eine kaum merkbare Färbung, Mn stört durch die Färbung des Mn^{IV} -Hydroxyds. In Anwesenheit dieser Kationen der 3. Gruppe wird die Prüflösung mit NH_4OH und NH_4Cl versetzt, dann wird das OH^- ausgewaschen (Phenolphthaleinprobe), der Niederschlag in 2—3 ml Wasser aufgeschwemmt, nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Phenolphthalein mit einigen Tropfen 1 n KF-Lösung versetzt und falls nötig zentrifugiert. Auf diese Art sind 3 μg Al^{3+} neben einer 300fachen Menge der erwähnten 6 Ionen (in Äquivalenten) nachweisbar, während bei 150fachen Mengen dieser Ionen beim Peroxyd- und Ammoniakverfahren 5 μg Al nachzuweisen sind. Frisch (10 min) ausgeschiedene Kieselsäurebeimengung verursacht keine Phenolphthaleinfärbung.

¹ Ž. anal. Chim. **12**, 271—272 (1957). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Lwow-Lemberg. — ² ZOLOTUCHIN, V. K.: Ž. anal. Chim. **11**, 508 (1956); vgl. diese Z. **156**, 132 (1957).
A. v. WILPERT

Thallium. I. A. SIROTINA und I. P. ALIMARIN¹ beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung des einwertigen Thalliums durch radiometrische Titration mit 0,02 m Natriumtetraphenylboratlösung. Der verwendete Apparat besteht aus dem Fällungsgefäß, aus dem die Flüssigkeit nach jedem Zusatz der Maßlösung mit Hilfe einer Spritze durch ein Mikrofilterstäbchen in ein 2—2,5 ml fassendes Reservoir hochgesaugt werden kann. In diesem erfolgt die Bestimmung der Aktivität in bekannter Art mit einem Zählrohr. Zur Titration versetzt man die zu untersuchende Lösung mit etwa 0,05 ml ²⁰⁴Tl-Lösung (150 mC/g) derart, daß die jeweils gemessene Aktivität 2000 Impulse/min nicht übersteigt. Durch Zusatz von Natriumacetat wird der pH-Wert der Lösung auf etwa 5 gebracht. Während der Titration nimmt die Aktivität der Lösung linear ab, um sich nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes auf einem niedrigen Restwert konstant einzustellen. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich also als Schnittpunkt zweier Geraden, zu seiner Festlegung genügen im allgemeinen je 2 Messungen vor und nach Erreichen des Reaktionsendes. Die Löslichkeit von $\text{TlB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ beträgt $6 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter (das genügt für die quantitative Analyse nach dem Fällungsverfahren). Bei einer Einwaage von 0,1—6 mg Tl sind die Resultate auf 2—4% genau. Hg^{2+} , Cu, Ce, La und Th stören, da sie das Fällungsreagens zersetzen. Den störenden Einfluß einiger Elemente kann man durch ÄDTA-Zusatz ausschalten und so Tl in Anwesenheit von Cu, Pb, Cd, Zn, In und Fe bestimmen. Zur Bestimmung des Thalliums in Erzen und verschiedenen