

Volumetrische Bestimmungen von Kobalt(II) in Gegenwart eines Redoxindicators untersucht L. FLORENT-DALTRUFF¹. Verf. verwendet die Oxydationsreaktion von Kobalt(II) mit Cer(IV) bzw. Eisen(III) in Gegenwart von Orthophenanthrolin zur volumetrischen Kobalt(II)-bestimmung unter Verwendung von Eisen(II)/Eisen(III)-orthophenanthrolin als Indicatorsystem. Man arbeitet mit 10fachem Orthophenanthrolinüberschuß in 0,1 n schwefelsaurer Lösung bei Kobaltkonzentrationen $> 5 \cdot 10^{-4}$ m und in 0,8 n Schwefelsäure bei $5 \cdot 10^{-4}$ m Kobaltlösungen. Bei $5 \cdot 10^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Kobaltlösungen beträgt die Genauigkeit 0,5–1%, bei verdünnteren Lösungen ergibt sich ein Fehler von 1–1,5%.

¹ Bull. Soc. chim. France 1963, 2114–2115. Lab. chim. Anal. École Phys. et Chim, Paris und Lab. S.P.C.N. Fac. Sci. Orsay (Frankreich). LISELOTT JOHANNSEN

Die chelatometrische Titration von Kobalt und Nickel mit Gallein als Indicator beschreiben P.-J. SUN, F.-C. CHOU und C.-P. YEH¹. Die Bestimmung von Kobalt gelingt im pH-Bereich von 7,7–9,0, die von Nickel im pH-Bereich von 7,8 bis 9,5, doch darf im ersten Fall diese Acidität nicht von vornherein eingestellt werden, weil in Gegenwart eines Überschusses von Ammoniumhydroxid der Umschlag wegen Konkurrenz des Amminkomplexes mit dem Indicator-komplex undeutlich wird. Da der Farbwechsel von Violett nach Rosenrot erfolgt, stört die Eigenfarbe des Kobalt-ÄDTA-Komplexes bei nicht allzugroßen Kobaltmengen nicht. Alle Metallionen, deren ÄDTA-Komplexe stabiler sind als der von Barium ($\log K = 7,76$), werden teilweise oder vollständig mittitriert, alle im angegebenen pH-Gebiet ausfallenden Hydroxide oder Oxidhydrate adsorbieren den Indicator. Die Kobaltbestimmung wird außerdem noch durch Citrat und Tartrat gestört, während die Nickelbestimmung auch in Anwesenheit einer äquimolaren Tartratkonzentration möglich ist. — *Arbeitsweise*. Die neutrale Lösung von höchstens 20 mg Kobalt oder 30 mg Nickel in 100 ml wird mit 3–4 ml einer 1 m Ammoniumchloridlösung versetzt. Im Falle der Kobalttitration gibt man dann einige Tropfen (ungefähr 0,25 ml) einer 0,1%igen Galleinlösung in 95%igem Äthanol und 1 n Ammoniumhydroxidlösung bis zur deutlichen Violettfärbung zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung. Sollte die Lösung gelb werden, färbt man sie mit 1–2 Tr. Ammoniak wieder violett. Beim Auftreten eines Rotstiches, der die Nähe des Endpunktes anzeigt, wird mit Ammoniak auf ein pH von ungefähr 8 gebracht und bis zum scharfen Umschlag von Violett nach Rosenrot weiter titriert, wozu meist 1–2 Tr. der ÄDTA-Lösung ausreichen. Im Falle der Nickelbestimmung stellt man nach der Ammoniumchloridzugabe mit Ammoniumhydroxid sofort einen pH-Wert von 8–9 ein und läßt nach Zusatz von einigen Tropfen Indicatorlösung vorsichtig 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Blauviolett nach Rosenrot einfließen.

¹ J. Chin. chem. Soc., Ser. 2, 9, 259–266 (1962). Dept. of Chem., Nat. Taiwan Univ. and Taipei Med. Coll. (China). A. KOSAK

Nickel. Über die spektralphotometrische Bestimmung von Nickel mit 2-Thenoyl-trifluoraceton (TTA) berichten A. K. DE und M. S. RAHAMAN¹ in einer kurzen Mitteilung. Das Reagens, daß zur extraktiven Abtrennung von Nickel benutzt wird, bildet mit Ni²⁺ einen grüngefärbten Chelatkomplex, dessen Extinktion bei 420 nm gemessen wird, wobei im Bereich von 7,2–64 µg Nickel/ml Endlösung das Beersche Gesetz voll erfüllt ist. Für 23 Ionen werden Toleranzgrenzen gegeben. Cu²⁺ muß bei pH 6,0 mit Natriumthiosulfat maskiert werden, während Co²⁺ als Thiocyanatkomplex durch Extraktion mit Amylalkohol-Äther abgetrennt wird. — *Ausführung*. Die zu untersuchende Lösung mit 180–1600 µg Ni²⁺ wird mit 10 ml einer Pufferlösung pH 5,5–8,0 versetzt und die wäßrige Phase mit einer 0,15 m TTA-Lösung in Aceton 2 min geschüttelt. Die Lösung wird 5 min mit einem Ge-

misch von 10 ml Aceton-Benzol (1 + 1) extrahiert und dann die organische Phase abgetrennt. Diese wird mit Aceton auf 25 ml aufgefüllt und die Extinktion gegen einen Reagentienblindwert bei 420 nm gemessen. Die Standardabweichung beträgt $\pm 1,0\%$, die Analyse dauert etwa 20 min.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **27**, 591–594 (1962). Dept. Chem., Jadavpur Univ., Calcutta-32 (Indien). H. ZIMMER

Die Bildung von Nickelsulfid mit Thioacetamid in Ammoniak-Ammonnitratlösung und die quantitative Abtrennung desselben beschreibt S. WASHIZUKA¹. Er untersuchte die Fällung in einem Temperaturbereich von 50–80°C mit NH₃-Konzentrationen von 0,4–1,2 m. Die Reaktion entspricht der Gleichung: CH₃CSNH₂ + 2NH₃ + Ni²⁺ → CH₃C(=N+H₂)NH₂ + NiS + NH₄⁺. Die Bildungsgeschwindigkeit $\frac{d[\text{Ni}]}{dt}$ ist gleich $k[\text{CH}_3\text{CSNH}_2] = (k_{OH}[\text{OH}^-] + k_b[\text{NH}_3])[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]$, wobei für $k_{OH} = 27,4 \text{ l/mol} \cdot \text{min}$, für $k_b = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$ bei 65°C, für die Ionenstärke 0,5 und für die Aktivierungsenergie betreffs der Geschwindigkeitskonstante $k = 16000 \text{ cal/Mol}$ gefunden wurde. Es lag der Schluß nahe, daß die Bildung von NiS im ammoniakalischen Bereich vom Hydroxylion und von NH₃ katalysiert wird. Der experimentelle Beweis beruht hauptsächlich auf der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten k , die die Summe von $k_{OH}[\text{OH}^-]$ und $k_b[\text{NH}_3]$ darstellt. Dies beweist, daß die Säure-Base-Reaktion zwischen Thioacetamid und der Base ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Bildung des Nickelsulfids ist. Röntgenstrukturuntersuchungen (Pulvermethode) ergaben für das Nickelsulfid aus der Fällung mit Thioacetamid eine Kristallstruktur des hexagonalen Ni-As-Typs.

¹ Jap. Analyst **12**, 20–26 (1963) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Asahikawa Branch, Hokkaido Gakugei Univ., Asahikawa Hokkaido (Japan).

H. BLAHA

Die Fällung von Nickeloxinat aus gemischten Lösungsmitteln beschreiben L. C. HOWICK und J. L. JONES¹ in einer 2. Mitteilung². Läßt man die leichter flüchtigen organischen Komponenten des Gemisches Wasser-Aceton-Äthanol abdampfen, so erhält man gut kristallisiertes Nickeloxinat. 3–30 mg Nickel können neben 540 mg Magnesium oder 1400 mg Calcium bestimmt werden, wobei die Mitfällung weniger als 1 mg beträgt. — *Durchführung*. 1–10 ml Lösung mit einem Gehalt von 3–30 mg Nickel werden mit 60 ml Wasser, 60 ml Aceton, 20 ml Äthanol und 4 ml 8-Hydroxychinolinlösung (siehe unten) versetzt. Nach Zugabe von 20 ml 4 m Ammoniumacetatlösung hält man das Gemisch 3 Std auf einem Wasserbad von 70–75°C. Die erkaltete Lösung wird auf einen Glassintertiegel mittlerer Porosität filtriert. Man wäscht dreimal mit Wasser und trocknet bei 135–140°C. Die Lösung zeigt ein pH von 5,2–5,3; der Umrechnungsfaktor ist 0,16913. — *5%ige 8-Hydroxychinolinlösung* in 2 n Essigsäure: 2,5 g Oxin werden in 5,7 ml Eisessig unter leichtem Erwärmen gelöst und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

¹ Talanta (London) **10**, 189–192 (1963). Dep. Chem., Univ. Fayetteville, Ark. (USA). — ² Howick, L. C.: Talanta **9**, 1037 (1962); vgl. diese Z. **206**, 201, 204 (1964).

L. J. OTTENDORFER

IV. Spezielle analytische Methoden

4. Analyse von biologischem Material

Zum Methanolnachweis in verschiedenen Körperflüssigkeiten beschreibt K. V. GORJAČKO¹ eine Methode, mit der noch 0,02–0,03 Vol.-% Methanol in Blut erfaßt werden können. — *Arbeitsweise*. 5–6 ml Blut werden mit gleichem Volumen