

trat, Oxalat usw., die mit Uranylacetat Komplexe liefern, und bei Bestimmung organisch gebundenen Phosphors, müssen die organischen Stoffe mit Schwefel- und Salpetersäure zerstört werden. In letzterem Falle wird der Gesamtposphor als Orthophosphat ermittelt. Fe(II) und Fe(III) stören gleichfalls die Titration. Man entfernt Fe am besten mittels Kupferrons. Zu diesem Zwecke wird die Lösung hinsichtlich HCl 10%ig gemacht und mit Eis gekühlt, sodann das Fe mit 0,5 m Kupferronlösung gefällt. Der Fe-Niederschlag mit dem Kupferronüberschuß und den Zersetzungsprodukten wird ausgeäthert. Die wässrige Phase wird durch vorsichtiges Erwärmen (oder mittels Einleitens von N<sub>2</sub>) vom Äther befreit, gegen Bromkresolgrün neutralisiert und nach Zugabe von Alkohol wie beschrieben titriert. Mg stört in nicht zu großen Mengen nicht, hingegen stören Pyrophosphat, Arsenat und Vanadat. Pyrophosphat ist durch Fällung mit Cd eliminierbar<sup>1</sup>. Alle bei einem p<sub>H</sub>-Wert von etwa 3,5 Phosphatniederschläge liefernden Metalle, wie Pb, Al und Cr(III), sind vorher abzutrennen. H. FREYTAG

**Zur oxydimetrischen Mikro-Bestimmung des Sulfat-Ions** eignet sich nach W. LEITHE<sup>2</sup> eine Modifikation des Chromatverfahrens von ANDREWS. Hiernach wird das Sulfat-Ion aus schwach mineralaurer Lösung mit 0,002 bzw. 0,01 n Bariumchloridlösung abgeschieden, die freie Säure mit Calciumcarbonat oder besser mit Natriumacetat abgestumpft und das überschüssige Barium mit gleichfalls 0,002 bzw. 0,01 n Kaliumchromatlösung gefällt. Das Filtrat davon wird angesäuert und das darin enthaltene überschüssige Chromat-Ion mit 0,0006 bzw. 0,003 n Eisen(II)-sulfatlösung gegen Diphenylaminsulfonsäure als Indikator titriert. Bei solchen geringen Sulfatmengen spielt die Löslichkeit des Bariumsulfates und Bariumchromates schon eine erhebliche Rolle; ihr Einfluß kann durch entsprechend ausgeführte blinde Versuche weitgehend ausgeschaltet werden. Auch fügt man zweckmäßig sowohl im Haupt- als auch im Blindversuch etwas reines, feinkörnig gefälltes Bariumsulfat hinzu. Im Blindversuch wird damit die Löslichkeit des Sulfates kompensiert, im Hauptversuch verhindert dieser Zusatz die Bildung übersättigter Lösungen und beschleunigt die vollständige Abscheidung. Die Besonderheit der hier behandelten Methode bringt es mit sich, daß ohne Rücksicht auf den Sulfatgehalt der Probe beim blinden und beim Hauptversuch die gleiche Bariumchlorid- bzw. Kaliumchromatmenge zugesetzt werden muß. Dadurch wird aber je nach dem Sulfatgehalt der Probe der Überschuß an Barium- bzw. Chromat-Ionen im blinden und Hauptversuch verschieden und demnach auch die Löslichkeit der beiden Niederschläge. Bei der einen vom Verf. ausgearbeiteten Methode, anwendbar für 5 bis 50 ml Lösung mit 2  $\gamma$  bis 0,5 mg Schwefel, wird diese Fehlerquelle noch nicht merklich, während sie bei der zweiten, die mit extrem niederen Konzentrationen von 0,5 bis 35  $\gamma$  Schwefel bei einem Volumen von 1 bis 5 ml rechnet, einen um etwa 8% zu niederen Wert liefert. Störend wirken Nitrate in größeren Mengen (etwa über 0,01 g), dann auch Calciumsalze, vor allem aber reduzierende Verbindungen wie Sulfite, Sulfide, Eisen(II)-

<sup>1</sup> HULL, D. E.: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1269 (1941).

<sup>2</sup> Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 176 (1947).

salze, Glycerin, lösliche Kohlehydrate, und oxydierende Substanzen wie freie Halogene, Chlorate, Nitrite, Peroxyde usw. An sonstigen Fremdsalzen stören am wenigsten die Chloride der Alkalien, einschließlich des Ammoni- ums, doch ist auch hier darauf zu achten, daß der Salzgehalt eine be- stimmte obere Grenze, entsprechend 0,5 bzw. 0,1 normalen Lösungen, nicht überschreitet. Das Verfahren ist von Interesse für die Bestimmung kleinster Mengen Schwefels in Industriegasen, Brennstoffen, Luft und für die Rein- heitsprüfung chemisch reiner anorganischer Stoffe. Die Fehlergrenzen des Verfahrens in seinen beiden Arbeitsweisen liegen bei  $\pm 0,5$  bzw.  $\pm 3 \gamma$  Schwefel.

A. EICHLER

**Den Mikronachweis von Chlor-Ion** gründen A. HACH und H. W. FRANKE<sup>1</sup> auf die von R. LORENTZ, E. GRAU und E. BERGHEIMER<sup>2</sup> mitgeteilte Methode zum mikroanalytischen Nachweis von Brom-Ion, die ausgeführt wird, indem man eine Probe der zu untersuchenden Lösung mit Essigsäure ansäuert, mit etwas Blei (IV)-oxyd versetzt und kocht. Die entweichenden Dämpfe färben angefeuchtetes Fluoresceinpapier bei Anwesenheit von Brom in- folge Bildung von Eosin rosa bis rot. Saure Lösungen müssen vor Aus- führung der Reaktion neutralisiert oder mit Natriumacetat gepuffert werden. Zum Nachweis von Chlor(-Ion) wird die zu prüfende Lösung zunächst solange mit Blei (IV)-oxyd und verdünnter Essigsäure gekocht, bis auch bei erneutem Zusatz von Essigsäure mit Fluoresceinpapier kein Brom mehr nachweisbar ist. Dann fügt man einige Tropfen konzentrierter Schwefel- säure zu und kocht wieder, wodurch anwesendes Chlor freigemacht wird. Die entweichenden Dämpfe setzen aus Kaliumbromid-Fluoresceinpapier Brom in Freiheit, wodurch wieder die rote bis rosa Farbe des Eosins auftritt. Eine Störung der Reaktion tritt ein vor allem in Gegenwart von Thiosulfaten, welche vorher durch Kochen mit alkalischer Wasserstoffsuper- oxydlösung zerstört werden müssen; etwa dabei ausgeschiedener Schwefel wird abfiltriert. Jodide in größerer Menge beeinträchtigen die Reaktion ebenfalls; durch Behandeln der zu prüfenden Lösung mit verdünnter Essig- säure und Blei(IV) oxyd in der Kälte werden die Jodide zerstört und das entstandene elementare Jod wird mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüt- telt. Bei Abwesenheit größerer Mengen störender Ionen ist durch diese Methode noch der Nachweis von  $1 \gamma$  Chlor- oder Brom-Ion möglich. Zur Darstellung der benötigten Reagenspapiere löst man 0,20 g Fluorescein und 0,044 g Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser, wozu für die Bereitung des Kaliumbromid-Fluoresceinpapieres noch 0,26 g Kaliumbromid je Liter kommen. Mit diesen Lösungen wird geeignetes Filtrierpapier – die Verff. erinnern daran, daß sich nicht jede Sorte Filtrierpapier eignet – getränkt.

A. EICHLER

**Ein oxydimetrisches Mikroverfahren zur Chloridbestimmung** gründet W. LEITHE<sup>3</sup> auf die Umsetzung mit eingestellter Silbernitrat- und Kalium-

<sup>1</sup> Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 135 (1947).

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. **136**, 90 (1924).

<sup>3</sup> Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 167 (1947).