

J. VŘEŠTÁL und J. HAVÍŘ<sup>1</sup> berichten in Zusammenhang mit der vorstehenden Arbeit über die *komplexometrische Bleibestimmung* unter Verwendung von *Brenzcatechinviolett* als *Indicator*. Der günstigste  $p_H$ -Wert für die Titration ist  $p_H$  5,5. Der Farbumschlag von Blau nach Gelb ist dabei scharf und es tritt noch keine Hydrolyse der Bleisalze ein. Um die während der Titration mit ÄDTA-Lösung freierwerdende Säure zu neutralisieren und den optimalen  $p_H$ -Wert aufrecht zu erhalten, fügt man der Lösung Hexamethylentetramin (Urotropin) zu. Für die Titration größerer Bleimengen genügt dieser Zusatz nicht, wenn man wie üblich mit der Lösung des Dinatriumsalzes von ÄDTA titriert. Die Verf. empfehlen deshalb eine Maßlösung, die ihrer Zusammensetzung dem Tetraammoniumsalz von ÄDTA entspricht. Die Bleibestimmung wird durch die mehrfachen Mengen Mg, Sr oder Ba sowie durch Natriumnitrat nicht gestört. Ca-Salze verschlechtern den Farbumschlag und verursachen zu hohe Resultate. — *Ausführung. Maßlösung.* Man löst 32 g der freien Äthylendiamintetraessigsäure in Wasser unter gleichzeitigem Titrieren mit 1 n  $NH_4OH$ -Lösung bis zur Gelbfärbung von Methylrot. Man fügt dann noch 92% des Verbrauches an 1 n  $NH_4OH$ -Lösung zu und verdünnt mit Wasser zu 1 l. Die erhaltene Lösung darf den  $p_H$ -Wert einer gegen Methylrot-Methylenblau ( $p_H$  5,5) neutralisierten  $CaCl_2$ -Lösung nicht ändern, andernfalls muß man den  $p_H$ -Wert mit verdünnter Salpetersäure oder Ammoniak neu einstellen. — *Bestimmung.* Die 1—500 mg Pb enthaltende Lösung wird mit verdünnter Ammoniaklösung bis zur beginnenden Trübung neutralisiert, die man in einem Tropfen Salpetersäure löst. Nach Zugabe von 2 Tropfen 0,1% iger wäßriger Brenzcatechinviolettlösung und 10% iger Urotropinlösung bis zur Blaufärbung titriert man mit der ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel nach Grau. Man versetzt nun mit etwa 1 ml 10% iger wäßriger Urotropinlösung und titriert die wieder blau gewordene Lösung bis zu rein gelber Farbe zu Ende. Ein neuer Urotropinzusatz soll nicht mehr blau färben, andernfalls wird weitertitriert.

A. KURTENACKER

**Titian.** *Spektrophotometrische Untersuchungen analytisch wichtiger Komplexe des Titans in Lösung.* A. OKÁČ und L. SOMMER berichten in Ergänzung früherer Mitteilungen<sup>2</sup> ausführlich über ihre neuen Untersuchungen an den Titankomplexen mit *Sulfosalicylsäure* (I)<sup>3</sup>, *Chromotropsäure* (II), *1,8-Dihydroxynaphthalin* (III)<sup>4</sup>, *Brenzcatechin* (IV), *Tiron* (Brenzcatechin-3,6-disulfonsäure (V))<sup>5</sup>, *Pyrogallol-carbonsäure* (VI) und *Gallussäure* (VII)<sup>6</sup>. In allen Fällen liegen in den stärksten sauren Lösungen Komplexe von der Zusammensetzung  $TiR$  ( $R =$  Reagens-Anion) vor. Bei Herabsetzung der Acidität treten dann Komplexe mit höherem R-Gehalt auf, z. B.  $TiR_2$  bei den Komplexen mit I, II, IV, V, VI, VII, dann  $TiR_3$  bei II, IV, V, VII, nicht bei I und VI. Die Komplexe mit II zeichnen sich durch gewisse besondere Eigenschaften aus. Hier sind in Abhängigkeit von der Acidität, der Größe des Reagensüberschusses, der Salzkonzentration und Ionenstärke Komplexe von den Zusammensetzungen  $TiR$ ,  $TiR_2$ ,  $TiR_3$ ,  $Ti(OH)R_3$  und  $TiR_4$  nachweisbar. Für alle diese Komplexe werden Angaben in bezug auf die Beständigkeitsbereiche, die Farben (Absorptionsmaxima) u. a. m. gemacht. — L. SOMMER<sup>3</sup> berichtet auch über die *analytischen Reaktionen von Salicylsäure und einigen ihrer Derivate mit zahlreichen Metallionen*. Von praktischer Bedeutung sind die *Reaktionen von  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,*

<sup>1</sup> Chem. Listy **50**, 1851—1853 (1956) [Tschechisch].

<sup>2</sup> OKÁČ, A., u. L. SOMMER: Chem. Listy **47**, 659 (1953); **49**, 1093 (1955); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954); **151**, 430 (1956).

<sup>3</sup> SOMMER, L.: Chem. Listy **50**, 1702—1710 (1956) [Tschechisch]. Univ. Brünn.

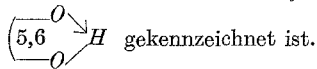
<sup>4</sup> OKÁČ, A., u. L. SOMMER: Chem. Listy **50**, 1711—1728 (1956) [Tschechisch].

<sup>5</sup> SOMMER, L.: Chem. Listy **50**, 1729—1745 (1956) [Tschechisch].

<sup>6</sup> OKÁČ, A., u. L. SOMMER: Anal. chim. Acta **15**, 345—355 (1956).

$MoO_4^{2-}$ ,  $UO_3^{2+}$  und  $NbO_3^-$  mit Salicylsäure, PAS, *m*-Kresotinsäure und  $\beta$ -Resorcylnsäure. Bei  $p_H$  4—5,5 haben die Titanreaktionen mit diesen Säuren die Empfindlichkeiten  $p_D = 4,9; 4,9; 4,9; 4,6$ . Acetylsalicylsäure reagiert nicht. — Analytische Bedeutung haben ferner die Reaktionen einiger *o*-Diphenole mit Metallen<sup>1</sup>, und zwar die Reaktionen von *Brenzcatechin* (BC), *Tiron* (TN) und *Brenzcatechinaldehyd* mit  $Fe^{3+}$ , die Reaktionen von  $VO_3^-$  mit BC in neutralem oder schwach ammoniakalischem Medium, mit TN und Guajacol (GJ) in saurem Medium, die Reaktionen von  $UO_2^{2+}$  und  $MoO_4^{2-}$  mit BC oder TN, die Reaktionen von  $Cr_2O_7^{2-}$  mit GJ, von  $Ce^{3+}$  mit BC, von  $Ce^{4+}$  mit GJ und *Veratrol* und von  $Cu^{2+}$  mit BC und GJ. Die Reaktionen sind neben vielen anderen im Original<sup>1</sup> beschrieben.

Durch Vergleich aller untersuchten Titanreaktionen kommen A. OKÁČ und L. SOMMER<sup>2</sup> zu dem Ergebnis, daß die Farbreaktionen das Vorhandensein einer polaren Chelatbindung mit Sauerstoffatomen in 5—6gliedrigen Ringen voraussetzen, so daß die funktionelle analytische Gruppe für  $Ti^{4+}$  durch die Atomgruppierung



A. KURTENACKER

Eine neue mikrokristallogoskopische Reaktion zum qualitativen Nachweis von Titan gibt R. G. BEILES<sup>3</sup> an. Titan fällt mit salzsaurem *Diantipyrylorthoxyphenylmethan* (mit D bezeichnet), das aus 2 Mol Antipyrin und 1 Mol Salicylaldehyd darstellbar ist, in Gegenwart der Ionen  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $J^-$  (bezeichnet mit X) in neutralem oder schwachsaurem Medium als schwerlösliche Verbindung  $2D \cdot TiOX_3$  aus. Unter dem Mikroskop erscheinen hellgelbe, bündelförmige Nadeln. — Es stören nicht  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $VO_3^-$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ , jedoch erschwert ein hoher Gehalt an einigen Salzen die Kristallisation. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 2—3  $\mu g/0,2$ —0,3 ml, was der Grenzverdünnung 1:100000 entspricht. Sind nur  $Cl^-$ - oder  $SO_4^{2-}$ -Ionen zugegen, so färbt sich die Lösung orange und es bildet sich kein Niederschlag.

W. BÖHM

**Zirkonium.** V. G. GORJUŠINA und V. M. VLADIMIROVA<sup>4</sup> berichten sehr ausführlich über den heutigen Stand der analytischen Chemie des Zirkoniums. Im einzelnen werden die Trennungsverfahren des Zirkoniums von anderen Elementen und von den Bestimmungsmethoden besonders die volumetrischen und colorimetrischen Verfahren behandelt (105 Literaturhinweise).

W. BÖHM

Zum Mikronachweis von Nitrit benutzt M. FUJIMOTO<sup>5</sup> die Bindung der aus *m*-Phenylendiamin und Nitrit entstehenden Azoverbindung (Bismarekbraun) an einen Kationenaustauscher, z. B. an Dowex 50 W-X 8 in H-Form<sup>6</sup>. Man bringt auf eine weiße Tüpfelplatte einige Körnchen des Austauschers und einen Tropfen Reagenslösung (0,1% ige Lösung in 0,06 n Salzsäure [a] oder in 10% iger Essigsäure [b]), rührt um und läßt einige Minuten stehen. Dann fügt man einen Tropfen Probelösung zu und beobachtet nach einigen Minuten unter Beleuchtung mit einer Tischlampe mit einer Lupe die im Harz entstehende Orange- bzw. Braunfärbung. Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen sind bei (a) 0,039  $\mu g NO_2$  und 1 : 1,0 · 10<sup>6</sup>, bei (b) 0,015  $\mu g NO_2$  und 1 : 2,7 · 10<sup>6</sup>. Dichromat und Fluorid stören, Chlorid,

<sup>1</sup> Vgl. Fußnote <sup>5</sup> S. 442.

<sup>2</sup> OKÁČ, A., u. L. SOMMER: Chem. Listy **50**, 1746—1748 (1956) [Tschechisch].

<sup>3</sup> Zavodskaja Laborat. **22**, 1296 (1956) [Russisch]. Pädag. Inst., Ober-Altai.

<sup>4</sup> Zavodskaja Laborat. **22**, 1171—1180 (1956) [Russisch].

<sup>5</sup> Bull. chem. Soc. Japan **29**, 600—604 (1956). Univ. Tokyo (Japan).

<sup>6</sup> Vgl. FUJIMOTO, M.: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 595 (1956); vgl. auch diese Z. **156**, 446 (1957).