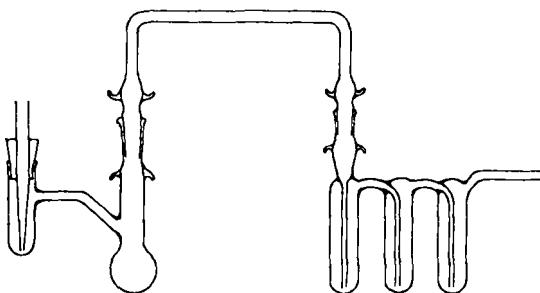


Übertreten des frei gewordenen Halogens in die vorgelegte Waschvorrichtung zu verhindern.

2. Die Reagenzien. a) Kaliumdichromat in kleinen Stücken, nicht gepulvert, analysenrein. b) Reinste konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von 2 bis 3% Silbersulfat. c)  $n/100$  Mercurinitratlösung. Am besten stellt man sich aus



analysenreinem Kochsalz (mit Garantieschein) eine genaue  $n/100$  Kochsalzlösung her und stellt darauf die Mercurilösung ein. Oder man arbeitet nach dem Vorschlage von Kolthoff und löst 1,003 g im Vakuum destilliertes reines Quecksilber im langhalsigen Kolben in roter rauchender Salpetersäure auf, kocht die nitrosoen Gase weg und verdünnt zu einem Liter. Für eventuelle Übertitrationen ist es jedoch von Vorteil, eine genaue  $n/100$  Kochsalzlösung im Vorrat zu haben. d) 10%ige Nitroprussidnatriumlösung. In brauner Flasche aufzubewahren. Sämtliche zur Verwendung gelangenden Reagenzien sind natürlich vorher auf Halogenfreiheit zu untersuchen.

Man füllt das Kölбchen etwas über die Hälfte mit Schwefelsäure, gibt etwa 1 g Dichromat zu und daraufhin die in einem Röhrchen abgewogene Substanz. Die Absorptionsvorrichtung, die übrigens nicht trocken zu sein braucht, wird derart gefüllt, daß man sie auf den Kopf stellt und das letzte Gefäß durch leichtes Ansaugen zu gut drei Viertel mit Wasser auffüllt. Daraufhin dreht man sie wieder um, saugt etwas Wasser in das mittlere Gefäß über und gibt nun in das erste Gefäß mittels Pipette etwa 0,2–0,3 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat. Man hat streng darauf zu achten, daß der Schliff vollständig trocken bleibt, da sich sonst hier schon der größte Teil des Halogens festsetzt. Nun wird die Apparatur zusammengesetzt, vor das Zersetzungskölбchen eine Mikrowaschflasche mit 50%iger Kalilauge geschaltet und das Ganze an die Saugpumpe angeschlossen. Durch Vorschalten einer Sicherheitswaschflasche, die durch einen Glashahn mit der Außenluft in Verbindung steht, und unter Verwendung eines Quetschhahnes läßt sich die Gasgeschwindigkeit unschwer derart einstellen, daß 2–3 Blasen pro Sekunde durch die Apparatur gehen.

Nun wird mit dem Mikrobrenner langsam erhitzt. Man achtet während des ganzen Versuches darauf, daß die Gasblasen im vorgeschalteten Kalikölбchen nie aufhören. Besonders bei

Verbrennung von Nitraten tritt eine sehr lebhafte Gasbildung auf, die einen eventuellen Überdruck in der Apparatur erzeugen kann. Dann liegt die Gefahr vor, daß das Halogen in die Lauge gedrückt wird, und die Analysenwerte werden natürlich falsch. Ist die Verbrennung zu Ende, was meist nach 10 min der Fall ist, so leitet man weitere 10 min Luft hindurch. Nun gießt man den Inhalt des Absorptionsgefäßes in ein spiegelblankes Kölбchen, wäscht noch zwei- bis dreimal mit Wasser gründlich nach, säuert mit Salpetersäure stark kongosauer an, setzt 0,2 cm<sup>3</sup> Nitroprussidnatriumlösung zu (den Indikator nur in die saure Flüssigkeit geben!). Man titriert auf schwarzem Glanzpapier mit Mercurinitrat bis zur ersten bleibenden Trübung. Vom erhaltenen Wert bringt man 0,5 cm<sup>3</sup> in Abzug.

1 cm<sup>3</sup>  $n/100$  Mercurilösung entspricht 0,3546 mg Chlor resp. 0,7992 mg Brom. Liegen Chloride halogenierter Basen vor, so bestimmt man das ionogene Halogen direkt in salpetersaurer Lösung mit Mercurisalz und in einer zweiten Portion den Gesamthalogengehalt.

#### Beleganalysen.

##### Chlorbestimmungen:

	Verbrauch		
	mg	cm <sup>3</sup>	%
Chlornitrobenzol . . . . .	5,488	3,45	Gef.: 22,28 Ber.: 22,51
Chlornitrobenzol mit 15,432 mg KNO <sub>3</sub> . . . . .	6,542	4,12	Gef.: 22,34
Chlornitrobenzol mit 12,446 mg Pikrinsäure . . . . .	5,758	3,62	Gef.: 22,30
Chlornitrobenzol mit 18,544 mg NaNO <sub>2</sub> . . . . .	6,656	4,27	Gef.: 22,75
p-Nitrobenzylchlorid . . . . .	4,822	2,84	Gef.: 20,91 Ber.: 20,68
Hydrochlorchininnitrat C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl · 2HNO <sub>3</sub> . . . . .	15,266	3,06	Gef.: 7,10 Ber.: 7,28
Hydrochlor-apo-chinin-dichlorhydrat C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl · 2HCl · 3H <sub>2</sub> O	6,611	4,14	Gef.: 22,19 Ber.: 22,45
Cl'-Bestimmung . . . . .	8,112	3,45	Gef.: 14,72 Ber.: 14,97

##### Brombestimmungen:

	Verbrauch		
	mg	cm <sup>3</sup>	%
m-Bromnitrobenzol . . . . .	5,937	2,92	Gef.: 39,33 Ber.: 39,56
Dibrombenzol . . . . .	5,428	4,58	Gef.: 67,58 Ber.: 67,76
Hydrobrom-apo-chinin-bromhydrat C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br · HBr · H <sub>2</sub> O	9,445	3,83	Gef.: 32,40 Ber.: 32,61
Br'-Bestimmung . . . . .	10,217	2,12	Gef.: 16,55 Ber.: 16,30

[A. 63.]

<sup>3)</sup> Mikrochemie 12, 61 [1932].

## Über eine kolorimetrische Bestimmungsmethode kleiner Wolfram mengen.

Von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ,

II. chemisches Universitätslaboratorium, Wien, und Lab. der Allg. Glühlampen Fabr. A. G.

(Eingeg. 1. August 1932.)

Vor einiger Zeit hat G. Heyne<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift über zwei neue Methoden zur kolorimetrischen Bestimmung von Wolfram berichtet. Die erste Methode beruht auf der Rotfärbung von Wolframsäure in konzentrierter Schwefelsäure durch Hydrochinon, ist wenig spezifisch und wegen der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure unhandlich; die zweite Methode, der die von E. Egriwe<sup>2)</sup> beschriebene Umfärbung einer sauren Lösung von Rhodamin B zugrunde liegt, ist spezifischer, aber sehr ungenau, da nach Angabe des Autors der Fehler schätzungsweise 20 bis 33% beträgt.

Es sei daher im nachstehenden eine neue Methode beschrieben, welche die kolorimetrische Bestimmung von Wolfram in Mengen von 10 bis 100 γ mit einer Genauig-

keit von etwa 3% gestattet. Im Gegensatz zu der Rhodaminmethode Heynes ist sie jedoch bei Anwesenheit von Molybdän nicht verwendbar.

Saure Wolframatlösungen liefern bei der Reduktion mit Zink bei Anwesenheit von Kaliumrhodanid eine grüne Färbung, welche zum Nachweis von Wolfram empfohlen wurde<sup>3)</sup>. Eine neutrale Wolframatlösung gibt beim Zusatz von Rhodanid, nachträglichem Ansäuern und Reduktion mit Zink eine schöne Amethystfärbung, welche jedoch nach kurzer Zeit mißfarben wird.

Wir fanden nun, daß bei Zusatz einer stark salzauren Zinnchlorürösung zu einem saurem Gemisch von Wolframat und Rhodanid Grünfärbung entsteht, hin-

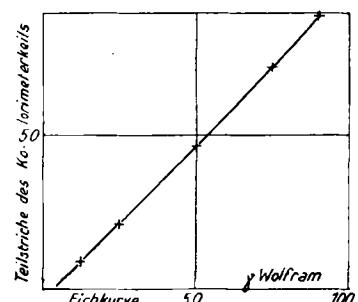
<sup>1)</sup> 45, 237 [1931]. <sup>2)</sup> Ztschr. anal. Chem. 70, 400 [1927].

<sup>3)</sup> Rüdisule, Nachweis, Bestimmung und Trennung der Elemente, Bd. 2, S. 180, Bern 1913.

gegen auf Zusatz von Zinnchlorür zu einer mit Rhodanid versetzten, schwach alkalischen Wolframatlösung eine intensive Gelbfärbung auftritt, welche zur kolorimetrischen Bestimmung von Wolfram geeignet ist.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 2 cm<sup>3</sup> der schwach alkalischen Wolframatlösung (n=0,05 bis n=0,5 Kali- oder Natronlauge) mit 5 Tropfen einer 25%igen Kaliumrhodanidlösung versetzt und mit einer durch etwas Zinn frisch reduzierten 10%igen Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure auf 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Das Maximum der Gelbfärbung wird nach etwa 30 Minuten erreicht. Die gelbe Lösung wird nach einer halben bis dreiviertel Stunden in einem Authenrieth-kolorimeter verglichen. Die Standardlösung wird mittels einer Natriumwolframatlösung bekannten Gehaltes geeicht und zweckmäßig so weit verdünnt, daß Mengen bis 100 γ Wolfram bestimmt werden können. Die Abbildung zeigt die Eichkurve des Kolorimeters bei Verwendung von n=0,2 alkalischem Wolframatlösungen.



Die Resultate einer Reihe von Bestimmungen, die auf die beschriebene Weise durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Alkalität	Tabelle 1.	
	Verwendet Wo	Gefunden Wo <sup>4)</sup>
Normal	γ	γ
0,2	77,5	80
0,4	75	75
0,1	60	59
0,1	56,5	55,5
0,1	50	51,5
0,5	40	39,5
0,1	40	41
0,05	30	29
0,6	25	24,5
0,5	20	17,5
0,5	15	15,5

<sup>4)</sup> Die Werte sind Mittelwerte aus je 6 Ablesungen.

Die Anwesenheit von Molybdaten beeinträchtigt die Bestimmung. Die Rotfärbung des komplexen Molybdän(III)-rhodanids ist zwar gegen konzentrierte Salzsäure recht beständig, unter den Versuchsbedingungen entsteht jedoch eine intensive braungelbe Färbung.

Phosphate haben bis zu einer Konzentration von etwa 0,25% Phosphorsäure, wie Tabelle 2 zeigt, keinen Einfluß auf die Wolframbestimmung.

Alkalität	Verw. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>5)</sup>	Tabelle 2.	
		Verw. Wo	Gefunden Wo
Normal	mg	γ	γ
0,1	5,5	50	50
0,1	2,5	50	51
0,25	5,5	15	14,5

Eisensalze beeinträchtigen in einer Konzentration bis etwa 0,3% die Bestimmung des Wolframs in keiner Weise, da das entstehende Ferrirhodanid unter den Versuchsbedingungen sofort zu farblosem Ferrosalz reduziert wird. Da die Bestimmung in zunächst alkalischer Lösung ausgeführt wird und ausfallendes Eisenhydroxyd Wolfram mitreißen könnte, wurde die Lösung mitsamt dem ausgefällten Hydroxyd zur Kolorimetrierung verwendet. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, muß die Alkalimenge keineswegs so groß sein, um alles Eisen als Hydroxyd auszufällen.

Alkalität	Verw. Fe	Tabelle 3.	
		Verw. Wo	Gefunden Wo
Normal	mg	γ	γ
0,3	3	50	50
0,1	1,5	50	51
0,1	5,6	40	39
0,1	5,0	40	41,5
0,3	5,6	20	20
0,25	5,6	15	15,5
0,05	5,6	15	14

Die vorstehend beschriebene Methode wurde mit Erfolg dazu verwendet, um in gebrannten Glühlampen die an die Ballonwand sublimierten Wolframmenge zu bestimmen. Mengen von 3 bis 12 γ Wolfram können noch durch Vergleich der Gelbfärbung in schmalen Reagensgläsern annähernd bestimmt werden. [A. 77.]

<sup>5)</sup> Als Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 14. Internationaler Kongreß für Physiologie.

Rom, 29. August bis 3. September 1932.

Präsident: Filippo Botazzi, Neapel.

Rund 1100 Teilnehmer waren erschienen, darunter etwa 170 Deutsche und Österreicher sowie 600 andere Ausländer. Für die wissenschaftlichen Sitzungen waren gegen 400 Vorträge angesagt, die in vier Abteilungen in den Hörsälen der Institute für Chemie, Physik, Pharmazeutische Chemie und Botanik gehalten wurden<sup>1)</sup>. Die Redezeit war 10 Minuten, Diskussion 5 Minuten.

#### Allgemeines Programm:

29. August. Vorm. Eröffnungssitzung im Campidoglio. Der Gouverneur von Rom, der Minister für nationale Erziehung, der Senator Marconi, der Präsident der Società Italiana di Biologia Sperimentale und der Präsident des Kongresses begrüßen die Teilnehmer. Nach dem Eröffnungsvortrag von A. V. Hill, London (s. u.) schließt die Sitzung mit einer kurzen Begrüßung durch den italienischen Ministerpräsidenten Mussolini. — Nachm.: Ausflug nach Ostia.

30. August. Vorm. und nachm. wissenschaftliche Vorträge in vier Sektionen. Nachm. Empfang durch den Gouverneur von Rom im Campidoglio.

<sup>1)</sup> Die Kongreßleitung hatte ihren Sitz im Reale Istituto di Chimica, Via Panisperna 89.

31. August. Vorm. und nachm. wissenschaftliche Vorträge in vier Sektionen. Abends Festessen, veranstaltet vom Organisationskomitee des Kongresses.

1. September. Vorm. und nachm. Ausflug nach Tivoli.

2. September. Vorm. und nachm. wissenschaftliche Vorträge in vier Sektionen.

3. September. Vorm. wissenschaftliche Vorträge in vier Sektionen und Empfang beim Papst. Nachm. Schlußsitzung in der R. Accademia Nazionale dei Lincei. Der Präsident dankt den Teilnehmern für ihr Erscheinen, G. Bargier, Edinburgh, bringt den Dank der Teilnehmer an die Kongreßleitung für die herzliche Aufnahme und die vorzügliche Organisation zum Ausdruck. Für den 1935 stattfindenden Physiologenkongreß lagen vor eine Einladung der russischen Kollegen, der deutschen Physiologen (falls nicht für 1935, so für 1938, Ort: München) und der ungarischen Physiologen. Das ständige Komitee des Kongresses nahm die Einladung Rußlands an, der nächste Internationale Kongreß für Physiologie wird in Moskau stattfinden. Anschließend: Empfang in der R. Accademia d'Italia durch den Präsidenten Marconi.

#### Aus den Vorträgen<sup>\*)</sup>:

A. V. Hill, London: „Energy exchanges in muscle and nerve.“

Im Rahmen einiger einleitender Bemerkungen weist Vortr. auf eine drohende Gefährdung des weiteren Fortschritts der

<sup>\*)</sup> Die Vorträge sollen etwa im November ausführlich erscheinen im Archivio di Scienze Biologiche, Bologna, L. Capelli.