

Auf diese Weise ist eine große Zahl von Imidazol-derivaten hergestellt worden: 4 (5)-Phenyl-, Aminophenyl-, Antifebryl-, Oxyphenyl-, Methoxyphenyl-, Carboxyphenyl-, Toly-imidazol usw., sowie deren 2-Homologe. Aber auch in der aliphatischen Reihe ist das Verfahren gut durchführbar. Hier kann besonders Acetol bzw. Acetolacetat als Ausgangsmaterial dienen, welches zu 4 (5)-Methylimidazol bzw. dessen 2-Homologen führt. Interessanterweise setzt sich auch Dioxyacetone in der aufgefundenen Weise um und liefert in hoher Ausbeute (mindestens 70%) 4 (5)-Oxymethylimidazol, welches als Ausgangsmaterial für die bekannte Histaminsynthese nach *Pyman*⁸⁾ bisher nur über Li-aminoacetone zugänglich war.

Die glatte Umsetzung des Dioxyacetons ist noch aus einem anderen Grunde bedeutungsvoll. Von *Parrod*⁹⁾ ist gefunden worden, daß reduzierende Kohlenhydrate, im weiteren Sinne auch Dioxyacetone, von ammoniakalischer Kupferlösung, durch welche Sauerstoff oder Luft geleitet wird, teilweise in Imidazol-derivate verwandelt werden. Dioxyacetone liefert nach diesem Verfahren neben einer Reihe von Oxydationsprodukten, wie Säuren, in einer Ausbeute von nur 0,1% Oxymethylimidazol. Von diesem Forscher ist offenbar die nach stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten verlaufende Oxydation vollständig übersehen worden. Die Imidazolbildung aus Kohlenhydraten ist nach dem französischen Verfahren überhaupt nur möglich, weil sich in ammoniakalischer Lösung aus Kohlenhydraten immer geringe Mengen Formaldehyd bilden, ähnlich wie bei der klassischen Darstellung von 4 (5)-Methylimidazol aus Traubenzucker mit Hilfe von Zinkhydroxyd-Ammoniak nach *Windaus* und *Knoop*¹⁰⁾.

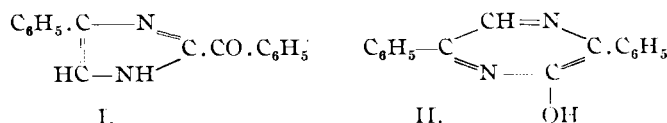
Es ist immerhin überraschend, daß die Imidazolbildung nach der von uns gefundenen Methode in so glatter

⁸⁾ J. chem. Soc. London **89**, 668 [1911].

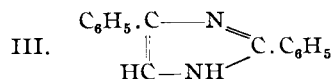
⁹⁾ Bull. Soc. chim. [4], **51**, 1424 [1932].

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1166 [1905].

Weise verläuft. Nachdem die Oxydation der Oxyketo-Verbindung zur Diketo-Verbindung stattgefunden hat, kommt auch diese für die Ringschließung in 2-Stellung in Frage, so daß aus Benzoylcarbinol beispielsweise 2-Benzoyl-4 (5)-phenylimidazol (I) entstehen würde. Weiterhin können auch 2 Moleküle der Diketo-Verbindung unter



Dazwischenschlebung von 2 Mol Ammoniak zum 1,4-Diphenyl-3-oxy-pyrazin (II) zusammentreten. Schließlich kann Phenylglyoxal unter Abspaltung von Ameisensäure Benzaldehyd liefern, der seinerseits mit unverändertem Phenylglyoxal 2, 4 (5) Diphenylimidazol (III) ergeben würde. In der Tat treten diese Umsetzungen ein, wenn



man den zusätzlichen Aldehyd fortläßt¹¹⁾. Aber auch bei Gegenwart von aliphatischen Aldehyden mit größerer Kettenlänge als Butyraldehyd treten offenbar infolge der Reaktionsträgheit solcher Aldehyde jene unerwünschten Umsetzungen auf.

Trotz dieses kleinen Mangels ist das Anwendungsfeld der neuen Methode außerordentlich groß, und es wird langer Zeit bedürfen, alle möglichen Verbindungen herzustellen. Mit Rücksicht auf die physiologische Bedeutung einiger Imidazol-derivate wird man diesen Weg beschreiten müssen. Eine Reihe der hergestellten Derivate hat in pharmakologischer Beziehung bereits wichtige Anhaltspunkte geliefert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß auch chemotherapeutisch erwünschte Substanzen mit Hilfe der neuen Methode zugänglich sind. [A. 86.]

¹¹⁾ Vgl. ebenda **38**, 1531 [1905].

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung und Trennung von Metallen mit „Thionalid“. II.

Von Dozent Dr. R. BERG und Dr. W. ROEBLING.

Aus dem Chemischen Institut der Albertus-Universität, Königsberg i. Pr.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Analytische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.

(Eingeg. 23. Juli 1935.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung¹⁾ wurde über die Anwendung des „Thionalids“ in der qualitativen Analyse berichtet. Das „Thionalid“²⁾ — thioglykolsaures β -Aminonaphthalid — von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NH.CO.CH}_2\text{.SH}$ bildet mit Metallen schwerlösliche, innere Komplexe. Aus dem qualitativen Befund ergaben sich 4 Gruppen:

- I. Gruppe: Fällung in mineralaurer Lösung (Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Pt, Pd),
- II. Gruppe: Fällung in natron-alkalischer tartrathaltiger Lösung (Cu, Au, Hg, Cd, Tl),
- III. Gruppe: Fällung in cyankalischer tartrathaltiger Lösung (Au, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi),
- IV. Gruppe: Fällung in cyankalischer tartrathaltiger und natronalkalischer Lösung (Tl).

Im folgenden werden die Bestimmungen und Trennungen einiger Metalle der ersten Gruppe, und zwar

¹⁾ R. Berg u. W. Roebling, diese Ztschr. **48**, 430 [1935]; s. auch Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 403 [1935].

²⁾ Die Herstellung und den Vertrieb des „Thionalids“ hat die Firma Chem. Fabrik Schering-Kahlbaum, Berlin, übernommen.

Kupfer, Silber, Quecksilber und Wismut beschrieben. Diese Metalle lassen sich dank ihrer hohen Fällungsempfindlichkeit (durchschnittlich 1:1000000), Schwerlöslichkeit in Mineralsäure, formelrichtiger Zusammensetzung schnell und genau bestimmen und von den mit „Thionalid“ in Mineralsäure nicht fällbaren Metallen trennen. Selbst extreme Mengen von Fremdmetallen, wie sie oft bei technischen Analysen vorliegen, und die zum Teil eine genaue Bestimmung erschweren, beeinflussen im vorliegenden Fall die Genauigkeit der Bestimmungen nicht. Diese können erfolgen:

- A. Gravimetrisch:
 - a) durch Wägung des bei 100° bzw. 105° getrockneten Metallkomplexes,
 - b) durch Verglühen des Niederschlages.
- B. Maßanalytisch:
 - a) durch jodometrische Bestimmung der organischen Komponente,
 - b) nach der Filtrationsmethode³⁾.
- C. Nephelometrisch (nur für Mikrobestimmungen).
- D. Colorimetrisch (nur für Mikrobestimmungen).

³⁾ Th. Bucherer, Z. analyt. Chem. **59**, 297 [1920]; **82**, 1 [1930].

Gegenüber Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel bietet „Thionalid“ bedeutende Vorteile:

1. Die Fällung der Metalle kann aus schwach salpetersaurer Lösung erfolgen.
2. Induzierte Fällungen von Fremdmetallen finden nicht statt.
3. Leichte Trennungsmöglichkeit von Blei und Cadmium, die bekanntlich mit Schwefelwasserstoff ausfallen, mit „Thionalid“ jedoch in mineralsaurer Lösung nicht reagieren.
4. Durch den geringen Metallgehalt der Komplexe werden die Wägefehler auf ein Minimum herabgedrückt.
5. Bequeme Handhabung des Reagenzes und Schnelligkeit der Ausführung der Bestimmungen.
6. Einfache Entfernung des Reagensüberschusses aus dem Filtrat, falls eine weitere Metallbestimmung vorgenommen werden soll. Ausführung s. unten und S. 599.

Reagenslösung. Das „Thionalid“ ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Ameisensäure, Eisessig, Pyridin usw. leicht löslich. In mineralsaurem Wasser ist die Substanz schwer löslich; wesentlich leichter jedoch in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln wie Alkohol oder Eisessig. Folgende Tabelle veranschaulicht die verschiedenen Löslichkeiten des Reagenzes bei steigendem Gehalt des Lösungsmittels.

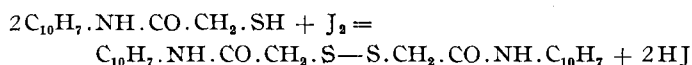
Konz. der Rea- genslg.	Eisessig		Alkohol	
	20° in 100 cm ³ H ₂ O in g	95° in 100 cm ³ H ₂ O in g	20° in 100 cm ³ H ₂ O in g	90° in 100 cm ³ H ₂ O in g
1 %	0,030	* 4)	0,023	* 4)
2 %	0,014	0,14	0,013	0,125
3 %	0,0108	0,10	0,0107	0,090
4 %	0,0106	0,085	0,0106	0,082
5 %	0,0105	0,082	0,0106	0,080

Zur Anwendung gelangt am zweckmäßigsten eine frisch bereitete alkoholische oder auch Eisessig-Lösung. Diese sind nur wenige Stunden unzersetzt haltbar. Um eine lösende Wirkung des Alkohols oder Eisessigs auf die Metallkomplexe auszuschalten, bemißt man die Menge des organischen Lösungsmittels so, daß dessen Gehalt nach der Fällung etwa 10–15% in der Lösung beträgt.

Da das „Thionalid“ wegen der darin enthaltenen Sulfhydrylgruppe ein schwaches Reduktionsmittel ist, müssen oxydierende Substanzen, auch dreiwertiges Eisen, vor der Fällung unschädlich gemacht werden. Dies geschieht am vorteilhaftesten mit Hydroxylaminsulfat.

Andererseits erlaubt die Empfindlichkeit der Sulfhydrylgruppe gegen Oxydationsmittel eine bequeme und quantitative Entfernung des nach der Fällung und Filtration überschüssigen Reagens, was bekanntlich bei anderen organischen Reagenzien nur durch langwierige und zeitraubende Operationen zu erreichen ist.

Durch Jod wird das „Thionalid“ in das kristalline und schwerlösliche „Dithionalid“ nach der Gleichung



übergeführt. Adsorptions- und Okklusionserscheinungen treten auch in Gegenwart größerer Mengen von Fremdmetallen hierbei praktisch nicht auf. So wurden zu diesem Zweck extrem große Mengen des Fällungsreagens aus einer Lösung, die 1 g in 200 cm³ nicht mit „Thionalid“ fällbarer Metalle enthielt, mit Jodlösung abgeschieden und verglüht. Der Rückstand betrug bei diesen extremen Bedingungen jeweils nicht mehr als 0,5 mg. Bei den sonst üblichen Konzentrations-

verhältnissen verblieb nach dem Verglühen des „Dithionalids“ kein wägbarer Rückstand.

Die Reaktion mit Jod kann auch zur maßanalytischen Bestimmung ausgenutzt werden. Hierzu wird der isolierte und gewaschene Niederschlag durch Alkohol bzw. Eisessig und verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die organische Komponente jodometrisch gegen Stärke als Indicator bestimmt. Genaue Ausführungsart weiter unten bei den einzelnen Metallen.

Zur maßanalytischen Bestimmung nach der Filtrationsmethode⁵⁾ benutzt man als Titerlösung eine 1%ige Eisessig-Reagenslösung, die man empirisch auf eine bestimmte Metallmenge folgendermaßen einstellt:

Die zu bestimmende mineralsaure Lösung erhitzt man auf etwa 80–90° und läßt aus einer Bürette die Reagenslösung solange zufließen, bis in einer abfiltrierten Probe auf weiteren Zusatz eines Tropfens der Reagenslösung keine Trübung mehr wahrzunehmen ist. Aus dieser Vorfiltration bestimmt man den annähernden Verbrauch an Maßlösung, in einer weiteren Probe durch Feintitration den genauen Äquivalenzpunkt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes gießt man die Lösung mehrere Male durch dasselbe Filter, da anderenfalls durch Adsorption der wenigen noch vorhandenen Metallionen durch das Filter Fehler entstehen können.

Bestimmung und Trennung des Kupfers.

Die Fällung des Kupfers kann aus verdünnter schwefel- oder salpetersaurer Lösung erfolgen; doch ist eine größere Säurekonzentration als $\frac{n}{2}$ zu vermeiden. Chloride bis zu 1 g in 100 cm³ beeinflussen die Fällung in schwach mineralsaurer Lösung (etwa $\frac{n}{10}$) nicht. Bei stärkerer Chloridkonzentration fallen die Resultate zu tief aus. Das Kupfer wird wahrscheinlich durch das Reagens zum Teil zur einwertigen Stufe reduziert und gefällt. Dagegen fallen bei stärkerer Säurekonzentration die Resultate zu hoch aus. Es ist anzunehmen, daß die Halogenosäure des Kupfers an „Thionalid“ angelagert wird. Die Verhältnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Gegeben Cu in g	Gewicht des Nieder- schlags in g	Gefunden Cu in g	100 cm ³ ent- hielten g NaCl	Säurekon- zentration
0,01986	0,1599	0,01978	0,2	$\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄
0,01986	0,1600	0,01979	0,5	$\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄
0,01986	0,1596	0,01974	1,0	$\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄
0,01986	0,1594	0,01972	1,5	$\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄
0,01986	0,1570	0,01942	5,0	$\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄
0,01986	0,1556	0,01924	8,5	$\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄
0,01986	0,1702	0,02105	0,5	1 n H ₂ SO ₄
0,01986	0,1734	0,02144	0,5	2 n H ₂ SO ₄

Ausführung: Man erhitzt die Lösung auf 80–85° und gibt unter Umrühren eine alkoholische oder Eisessig-Reagenslösung hinzu unter Beachtung des richtigen Konzentrationsverhältnisses des organischen Lösungsmittels (s. oben). Die Menge des Reagens soll ungefähr das 10fache der zu erwartenden Kupfermenge betragen. So fällt man z. B. 0,02 g Kupfer in 150 cm³ mit 20 cm³ einer 1%igen Reagenslösung.

Der Niederschlag ballt sich beim Umrühren gut zusammen und wird dann sofort heiß durch einen Glasfiteriegel Nr. 3 filtriert. Vor der Filtration erwärmt man den Fiteriegel durch Durchsaugen von heißem Wasser, um ein eventuelles Ausfallen des Reagens durch Abkühlung in den Filterporen zu verhindern. Beim Filtrieren ist darauf zu achten, daß der Niederschlag auf dem Boden der Glasfritte nicht festgesaugt wird, da das Auswaschen andernfalls stark erschwert wird. Mit heißem Wasser wäscht man den Niederschlag säurefrei. Der bei 105° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung Cu(C₁₂H₁₀ONS)₂·H₂O und enthält 12,37% Cu.

⁴⁾ Keine Reagensausscheidung.

⁵⁾ Th. Bucherer, 1. c.

Gegeben Cu in g		Gewicht des Niederschlags in g	Gefunden Cu in g	Differenz in mg
0,01500	Sulfat	0,1218	0,01506	+0,06
0,02000		0,1613	0,01996	—0,04
0,03000		0,2416	0,02989	—0,11
0,10000		0,8084	0,09999	—0,01
0,02340	Nitrat	0,1900	0,02350	+0,10
0,03500		0,2813	0,03480	—0,20
0,04010		0,3257	0,04028	+0,18
0,06007		0,4858	0,06008	+0,01

Zur maßanalytischen Bestimmung erfolgt die Fällung im wesentlichen wie oben beschrieben mit der Ausnahme, daß durch ein mit heißem Wasser befeuchtetes Papierfilter filtriert wird. Den wie oben gewaschenen Niederschlag bringt man samt Filter in das zur Fällung verwandte Gefäß, schlämmt den Niederschlag mit 50 cm³ Eisessig und 4—5 cm³ 5 n-Schwefelsäure auf, fügt etwa 0,1 g Kaliumjodid und 10 cm³ einer etwa 1 n-Rhodanidlösung hinzu⁶⁾. Man versetzt darauf mit einem Überschuß einer $\frac{n}{50}$ Jodlösung, verdünnt mit Wasser und titriert den Überschuß des Jods mit $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfat gegen Stärke als Indicator zurück. Statt der wenig haltbaren Jodlösung empfiehlt es sich, die beständige Kaliumjodatlösung zu verwenden. 1 cm³ der $\frac{n}{50}$ Maßlösung entspricht 0,001272 g Kupfer.

Gegeben Cu in g	Verbrauch cm ³ $\frac{n}{50}$ Lösung	Gefunden Cu in g	Differenz in mg
0,02000	15,50	0,01970	—0,30
0,04000	31,40	0,03991	—0,09
0,04000	31,30	0,03981	—0,19

Die Filtrationsmethode⁷⁾, deren Ausführung allgemein gilt und schon auf S. 598 beschrieben wurde, ergab folgende Werte:

1 cm³ der Maßlösung entspricht 0,00129 g Kupfer (empirisch eingestellt)

Gegeben Cu in g	Verbrauchte cm ³	Gefunden Cu in g	Differenz in mg
0,00500	3,90	0,00504	+0,04
0,01000	7,80	0,01006	+0,06
0,02000	15,60	0,02001	+0,01

Für die Trennung des Kupfers von den mit „Thionalid“ in Mineralsäure nicht fällbaren Metallen gilt im großen und ganzen die Vorschrift, wie sie bei der Bestimmung gegeben wurde. Dreiwertiges Eisen sowie andere Oxydationsmittel müssen vor der Fällung zerstört werden (s. oben). Bei Anwesenheit von Chlorid kann man nicht reduzieren, da dieses die Bildung des 1-wertigen Kupfers begünstigt und Unterwerte erhalten werden. Chlorid muß daher durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zerstört werden. Sind neben Kupfer große Mengen an Fremdmetallen zugegen, empfiehlt es sich, das Kupfer aus einem größeren Volumen (etwa 200—300 cm³) zu fällen. Folgende Beleganalysen zeigen die Genauigkeit der Kupfertrennung:

Gegeben Cu in g	In Gegenwart von	Gewicht des Niederschl. in g	Gefunden Cu in g	Differenz in mg	Relativer Fehler in %
0,00300	0,46 g TI	0,0233	0,00290	—0,10	—0,02
0,02000	0,02 g TI	0,1616	0,02000	±0	±0,00
0,02000	0,3 g Fe...	0,1625	0,02010	+0,1	+0,03
0,05007	0,3 g Fe...	0,4054	0,05015	+0,08	+0,03
0,01000	je 0,1 g Ca,	0,0831	0,01028	+0,28	+0,03
0,02000	Ba, Mg, Zn,	0,1625	0,02010	+0,1	+0,01
0,06000	Cd, Mn, Co,	0,4876	0,06031	+0,31	+0,03
0,10000	Ni, Pb, Cr, Al	0,8148	0,10080	+0,80	+0,08

⁶⁾ Vgl. O. Bruhns, Chemiker-Ztg. 42, 301 [1918].

⁷⁾ Th. Bucherer, l. c.

Entfernung des Reagens-Überschusses: Um das überschüssige Reagens aus dem Filtrat zu entfernen, versetzt man die Lösung bei etwa 70—80° tropfenweise unter Umrühren mit etwa $\frac{n}{2}$ Jodjodkaliumlösung bis zur Gelbfärbung, kühlt auf Zimmertemperatur ab und filtriert von dem ausgeschiedenen „Dithionalid“ (s. a. S. 598) ab. Die Metalle im Filtrat können nun nach einer beliebigen Methode bestimmt werden. Zur Kontrolle wurden im Filtrat einige Metallbestimmungen ausgeführt:

Gegeben in g	Gefunden in g	Gegeben in g	Gefunden in g	Im Filtrat gefällt mit
0,02000 Cu	0,01996 Cu	0,04000 Cd	0,03938 Cd	Oxin ⁸⁾
0,03500 Cu	0,03480 Cu	0,05000 Cd	0,05000 Cd	Oxin ⁸⁾
0,05000 Cu	0,05012 Cu	0,06850 Al	0,06840 Al	Ammoniak
0,01000 Cu	0,01028 Cu	0,09345 Al	0,09357 Al	Ammoniak

Bestimmung und Trennung des Silbers.

Da die gravimetrische Bestimmung des Silbers in seinen reinen Lösungen nach den bekannten Methoden keine Schwierigkeiten bietet, wird von der Wiedergabe von Belegzahlen der Silberbestimmung mit „Thionalid“ abgesehen. Dagegen wurde auf die Trennung besonderer Wert gelegt. So läßt sich die Trennung des Silbers von Blei und Thallium, die bis jetzt in der quantitativen Analyse große Schwierigkeiten bot, mit „Thionalid“ schnell und genau in Gegenwart beliebig großer Mengen der genannten Metalle ausführen. Man verfährt wie beim Kupfer. Der Silberkomplex, der zwar formelrichtig als Silberthionalid ausfällt, jedoch sich durch seine kristallographische Struktur von den anderen Thionalidkomplexen unterscheidet, wird am zweckmäßigsten durch Papierfilter isoliert und verglüht. (Das Trocknen bei 100° führt wegen der Unbeständigkeit der Silberverbindung zu keinem brauchbaren Wert.)

Gegeben Ag in g	In Gegenwart von	Gefunden Ag in g	Differenz in mg	Relativer Fehler in %
0,0065	0,460 g TI	0,0066	+0,1	+0,02
0,0108	0,460 g TI	0,0110	+0,2	+0,04
0,0432	0,046 g TI	0,0433	+0,1	+0,10
0,0540	0,046 g TI	0,0542	+0,2	+0,20
0,0108	2,0 g Pb	0,0112	+0,4	+0,02
0,0216	0,3 g Pb	0,0214	—0,2	—0,06
0,0216	1,0 g Pb	0,0219	+0,3	+0,03
0,0216	1,5 g Pb	0,0217	+0,1	+0,01

Das Verglühen des Silberkomplexes kann man zweckmäßigerweise durch jodometrische Titration ersetzen. Die Ausführung ist im allgemeinen der bei Kupfer beschriebenen analog, nur mit dem Unterschied, daß der Rhodanidzusatz fortfällt.

1 cm³ $\frac{n}{50}$ Maßlösung entspricht 0,002158 g Silber.

Gegeben Ag in g	Verbrauchte cm ³ $\frac{n}{50}$ Lösung	Gefunden Ag in g	Differenz in mg
0,02147	9,95	0,02157	+0,1
0,04315	20,00	0,04315	±0
0,06473	30,10	0,06495	+0,22

Bestimmung und Trennung des Quecksilbers.

Bei der Ausführung der Fällung des Quecksilbers, die im großen und ganzen dieselbe ist wie beim Kupfer, ist noch folgendes zu beachten:

Bei hohen Chloridkonzentrationen (über $\frac{n}{10}$ Cl') fallen die Resultate zu hoch aus.

Liegt salpetersaures Hg(NO₃)₂ vor, so führt man das Quecksilber durch Zugabe einer mindestens der Quecksilbermenge äquivalenten Menge eines Chlorides in

⁸⁾ R. Berg, Z. analyt. Chem. 71, 321 [1927].

HgCl₂ über und fällt nach der üblichen Vorschrift. Sulfationen stören nicht.

Man verwendet zur Fällung die dreifache Menge des Reagens der zu erwartenden Quecksilbermenge.

Die Filtration erfolgt durch einen angewärmten Glas-filtertiegel Nr. 4.

Der bei 105° getrocknete weiße Niederschlag von der Formel Hg(C₁₂H₁₀ONS)₂ enthält 31,74% Hg.

Gegeben Hg in g		Gewicht des Nieder- schlags in g	Gefunden Hg in g	Differenz in mg
0,00750	als Sulfat	0,0234	0,00744	—0,06
0,01250		0,0396	0,01257	+0,07
0,03750		0,1180	0,03746	—0,04
0,07500		0,2360	0,07492	—0,08
0,00750	als Chlorid	0,0238	0,00756	+0,06
0,01250		0,0390	0,01238	—0,12
0,06250		0,1970	0,06255	+0,05
0,06250		0,1972	0,06261	+0,11
0,00750	als Nitrat	0,0236	0,0749	—0,01
0,01250		0,0400	0,01270	+0,2
0,05000		0,1571	0,05042	+0,42

Die Werte, die durch jodometrische Titration (Ausführung wie bei Silber) oder mit der Filtrationsmethode erhalten werden, stehen an Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung nicht nach und sind wegen der Schnelligkeit der Ausführung dieser vorzuziehen.

a) Jodometrische Bestimmung:
1 cm³ $\frac{n}{50}$ Maßlösung entspricht 0,002005 g Hg.

Gegeben Hg in g	Verbrauchte cm ³ $\frac{n}{50}$ Lösung	Gefunden Hg in g	Differenz in mg
0,01250	6,20	0,01244	—0,06
0,02500	12,45	0,02498	—0,02
0,05000	24,90	0,04995	—0,05
0,07500	37,40	0,07502	+0,02

b) Filtrationsmethode:
1 cm³ der Maßlösung entspricht 0,00757 g Hg
(empirisch eingestellt).

Gegeben Hg in g	Verbrauchte cm ³	Gefunden Hg in g	Differenz in mg
0,02500	3,30	0,02500	±0,00
0,05000	6,65	0,05003	+0,03
0,10000	13,30	0,10040	+0,40

Die Ausführungsart der Trennung des Quecksilbers schließt sich im allgemeinen der der Bestimmung aus reinen Lösungen an. In Gegenwart von Oxydationsmitteln, die vor der Fällung wie üblich mit Hydroxylaminsulfat reduziert werden müssen, ist zu beachten, daß sowohl in salpetersaurer als auch schwefelsaurer Lösung Alkalichlorid zugesetzt werden muß (s. Bestimmung), um das Quecksilber in Quecksilberchlorid (HgCl₂) überzuführen, da dieses bekanntlich gegen Hydroxylaminsulfat beständig ist.

Gegeben Hg in g	In Gegen- wart von	Gewicht d. Nieder- schlags in g	Gefunden Hg in g	Differenz in mg	Relativer Fehler in %
0,05000	0,3 g Fe...	0,1581	0,05020	+0,20	+0,06
0,06250	0,3 g Fe...	0,2000	0,06349	—0,01	—0,03
0,10000	0,4 g Fe...	0,3144	0,09980	—0,20	—0,05
0,02500	je 0,1 g Ca,	0,0788	0,02502	+0,20	+0,02
0,05000	Ba, Mg, Zn,	0,1556	0,04994	—0,06	—0,01
0,06325	Cd, Mn, Co,	0,1996	0,06338	+0,13	+0,01
0,07500	Ni, Pb, Cr, Al	0,2363	0,07500	±0,00	±0,00
0,10000		0,3339	0,1006	+0,60	+0,06

Bestimmung und Trennung des Wismuts.

Die Fällung des Wismuts kann aus salpeter- oder schwefelsaurer Lösung erfolgen. Im Gegensatz zu den beschriebenen Metallfällungen fällt der Wismutkomplex zuerst milchig und unfiltrierbar aus. Erst nach etwa 20—30 min langem Stehen bei Wasserbadtemperatur flockt der Niederschlag aus und nimmt eine kristalline Beschaffenheit an. Die Ausflockung ist außerdem von dem Säuregehalt der Lösung abhängig und wird durch hohe Mineralsäurekonzentration ungünstig beeinflusst, so daß deren Konzentration nicht mehr als $\frac{n}{10}$ betragen soll. Da jedoch bei Anwesenheit von Sulfaten oder Chloriden bei diesen Bedingungen in der Wärme schon basische Salze des Wismuts ausfallen, nimmt man die Fällung bei Anwesenheit von Sulfat oder Chlorid in $\frac{n}{5}$ Mineralsäure vor und neutralisiert nach der Fällung mit NaOH auf $\frac{n}{10}$ Mineralsäure. Demnach ergeben sich zwei Vorschriften:

a) Es liegt eine salpetersaure Lösung vor, die kein Chlorid oder Sulfat enthält. Man versetzt die Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge bis zur Trübung, gibt für je 100 cm³ der Lösung 3—5 cm³ 2 n-Salpetersäure hinzu, fällt nach der allgemeinen Vorschrift mit dem etwa 4fachen Überschuß an Reagens aus und läßt 20—30 min bedeckt auf dem Wasserbad stehen. Im Verlaufe dieser Zeit nimmt der zuerst milchig-gelbe Niederschlag eine intensiv citronengelbe Färbung an und beginnt auszuflocken, was man durch öfteres Umrühren beschleunigen kann. Ist die Lösung über dem Niederschlag klar geworden, filtriert man heiß durch einen angewärmten Filtertiegel Nr. 4 und trocknet bei 100°.

b) Es liegt eine saure Wismutlösung vor, die Chloride oder Sulfate enthält. Man neutralisiert die Wismutlösung wie unter a) angegeben, versetzt auf 100 cm³ der Lösung mit 10 cm³ 2 n-Schwefel- oder 2 n-Salpetersäure, fällt wie gewöhnlich und stumpft sofort nach der Fällung mit 5 cm³ 2 n-Natronlauge pro 100 cm³ der Lösung ab. Der weitere Weg ist derselbe, wie unter a) beschrieben. Der Niederschlag von der Zusammensetzung Bi(C₁₂H₁₀ONS)₃ · H₂O enthält 23,87% Wismut.

Gegeben Bi in g		Gewicht des Nieder- schlags in g	Gefunden Bi in g	Differenz in mg
0,02002	als Sulfat	0,0841	0,02009	+0,07
0,04000		0,1671	0,03990	—0,10
0,06020		0,2482	0,06040	+0,20
0,08060		0,3372	0,08050	—0,10
0,10040		0,4200	0,10023	—0,17
0,02087	als Nitrat	0,0878	0,02096	+0,09
0,04174		0,1752	0,04182	+0,08
0,08360		0,3506	0,08370	+0,10

Bei Anwesenheit von viel Chloriden wird das Wismut zum Teil komplex gebunden (Halogenosäurebildung) und entgeht so der Bestimmung. Das Fällungsbild bei steigendem Chloridgehalt wird durch nachstehende Tabelle veranschaulicht:

Gegeben Bi in g	Gewicht des Niederschlags g	Gefunden Bi in g	Differenz in mg	100 cm ³ enthielten
0,02087	0,0874	0,02086	—0,01	1 g NaCl
0,02087	0,0872	0,02082	—0,05	2 g NaCl
0,02087	0,0858	0,02048	—0,39	3 g NaCl
0,02087	0,0848	0,02024	—0,63	5 g NaCl

Bei der jodometrischen Wismutbestimmung muß die Methodik etwas geändert werden, da das entstehende Wismutjodid Natriumthiosulfat verbraucht. Dieser Übelstand wird durch einen Zusatz von eisenfreiem Ammonchlorid behoben, das das Wismut komplex bindet. Man führt die Titration wie bei Quecksilber aus, indem man

dafür Sorge trägt, daß die Lösung dauernd mit Ammonchlorid gesättigt bleibt.

1 cm³ der $\frac{n}{50}$ Maßlösung entspricht 0,001393 g Wismut.

Gegeben Bi in g	Verbrauchte cm ³ $\frac{n}{50}$ Lösung	Gefunden Bi in g	Differenz in mg
0,02000	14,35	0,01999	—0,10
0,03000	21,60	0,03009	+0,09
0,04000	28,90	0,04026	+0,26
0,06000	43,40	0,06030	+0,30
0,08000	57,60	0,08024	+0,24

Die Ausführungsart der Trennung schließt sich weitestgehend der der Bestimmung an. Liegt viel Blei neben Wismut vor, so fällt man das letztere aus einem größeren Volumen (etwa 200–400 cm³) aus. Hierbei soll die Säurekonzentration nicht weniger als $\frac{n}{10}$ betragen (5–6 cm³ 2 n-HNO₃ pro 100 cm³ der neutralisierten Wismutlösung). Bei Anwesenheit von Eisen (Fe⁺⁺⁺) ist dieses wie üblich zu reduzieren. Da aber durch das längere Stehen des gefällten Wismutniederschlags auf dem Wasserbad eine geringe Reoxydation des Fe⁺⁺, besonders bei größeren Mengen desselben, eintreten kann, was wiederum eine Oxydation des „Thionalids“ zum unlöslichen „Dithionalid“ zur Folge hat, verglüht man die erhaltene Fällung zu Bi₂O₃ (Ausführung s. w. u.) und bringt dieses zur Wägung.

Gegeben Bi in g	In Gegen- wart von	Gewicht d. Nieder- schlags in g	Gefunden Bi in g	Differenz in mg	Relativer Fehler in %
0,04005	0,1 g Fe ⁺⁺⁺	0,1673	0,03994	—0,11	—0,07
0,08010	0,3 g Fe ⁺⁺⁺	0,3364	0,08030	+0,20	+0,05
0,04174	1,0 g Pb	0,1716	0,04097	—0,77	—0,07
0,02087	je 1 g Pb, Cd*	0,0890	0,02124	+0,37	+0,02
0,02000	je 0,1 g Ca, Ba,	0,0841	0,02009	+0,09	+0,09
0,04000	Mg, Zn, Cd,	0,1671	0,03990	—0,10	—0,01
0,08060	Mn, Co, Ni,	0,3390	0,08090	+0,30	+0,03
0,10010	Pb, Cr, Al.	0,4120	0,10040	+0,30	+0,03

*) Diese Trennung hat für die Bestimmung des Wismuts in leicht schmelzbaren Legierungen wie z. B. *Rose-, Wood-, Lipowitz-Legierungen* praktische Bedeutung.

Die beschriebene Wismuttrennungsmethode hat gegenüber der Selenigsäuremethode⁹⁾ den Vorteil, daß sie auch in Gegenwart von großen Mengen Blei, Chrom und Sulfat anwendbar ist. Beim Vergleich mit der Kaliumchromrhodanidmethode [K₃Cr(CNS)₆]¹⁰⁾ und den Oxychinolinmethoden¹¹⁾ ist die Bestimmung mit „Thionalid“ in bezug auf die Trennungsmöglichkeit von Blei diesen weit überlegen.

Außer durch Wägung des Metallkomplexes läßt sich der Wismutniederschlag, wie schon erwähnt, zu Bi₂O₃ verglühen.

⁹⁾ R. Berg u. M. Teitelbaum, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 101 [1930].

¹⁰⁾ C. Mahr, ebenda **208**, 313 [1932].

¹¹⁾ R. Berg, Z. analyt. Chem. **72**, 177 [1927] und R. Berg u. O. Wurm, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1664 [1927].

Ausführung: Den wie oben ausgefällten Wismutniederschlag filtriert man durch ein aschefreies Filter, trocknet bei 100° und verascht das Filter getrennt vom Niederschlag im Porzellantiegel. Den Niederschlag verglüht man unter Zusatz von 1–2 g sublimierter reiner Oxalsäure mit kleiner Flamme. Zum Schluß erhitzt man 5 min mit voller Bunsenflamme¹²⁾.

Gegeben Bi in g	Gewicht des Niederschlags in g	Gefunden Bi in g	Differenz in mg
0,08010	0,0894	0,08019	+0,09
0,10000	0,1114	0,09993	—0,07
0,10070	0,1124	0,10080	+0,10

Als Beispiel der Anwendung des „Thionalids“ in der technischen Analyse von Legierungen und Erzen seien die nachfolgenden Beleganalysen herausgegriffen, die im hiesigen Laboratorium im Unterrichtsbetrieb von Studierenden ausgeführt wurden.

In einer Neusilberlegierung, die außer 59,10% Cu noch 21,20% Ni, 19,10% Zn und wenig Fe enthielt, wurde Kupfer nach der „Thionalid“-Methode bestimmt und zu 59,19% gefunden. Im Filtrat wurde nach Entfernung des Reagensüberschusses mit Jodlösung Nickel mit Dimethylglyoxim zu 21,14% und Zink mit Oxychinolin¹³⁾ zu 18,95% bestimmt.

Im Zinnober, mit einem Gehalt von 57,50% Hg, wurden nach der „Thionalid“-Methode 57,49% Hg gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Verwendung des „Thionalids“ für die Bestimmung der Metalle Kupfer, Silber, Quecksilber und Wismut in mineralsaurer Lösung auf gravimetrischem und maßanalytischem Wege beschrieben.

2. Die Trennung von allen anderen in mineralsaurer Lösung mit „Thionalid“ nicht fällbaren Metallen.

3. Bestimmung geringer Silbermengen bei extrem hoher Thallium- bzw. Bleikonzentration; ebenso die Bestimmung kleiner Wismutmengen in Gegenwart von Blei und Cadmium, wie sie für leichtschmelzbare Legierungen (*Rose-, Wood-, Lipowitz-Legierung*) praktische Bedeutung haben.

Über die genaue Ausführung der Mikromethoden auf colorimetrischem und nephelometrischem Weg wird in einer weiteren Abhandlung berichtet.

Für die vom *Königsberger Universitätsbund* und der *Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts* bewilligten Mittel sei an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

[A. 81.]

¹²⁾ Vgl. S. F. P. Treadwell, „Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie“, 1927, S. 148.

¹³⁾ R. Berg, Z. analyt. Chem. **71**, 171 [1927].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Nordwestdeutsche Gesellschaft für innere Medizin.

Göttingen, den 21. bis 23. Juni 1935.

Neben rein medizinischen Problemen wurde auf dieser Tagung eine Reihe von Fragen behandelt, die für den medizinisch orientierten Chemiker von aktuellem Interesse sind. Als solche Gebiete sind zu nennen: Vitamin B und C, Arzneimittel-Überempfindlichkeit, Bleivergiftungen und Stoffwechselphysiologie.

Tschesche, Göttingen: „Über den Stand der Erforschung der B-Vitamine.“

Man unterscheidet heute mindestens 6 Komponenten, von denen erst 2 (Vitamin B₁ und Lactoflavin) in reinem Zustande isoliert worden sind. B₁ ist das antineuritische Prinzip, Lactoflavin zeigt im Tierversuch einen Teil der früher dem Vitamin B₂ zugeschriebenen Wirkungen, verhütet aber z. B. nicht das Auftreten von Pellagra. Die physiologischen teils an Säugtieren, teils an Vögeln demonstrierbaren Wirkungen wurden eingehend behandelt. Es wurde auf Beziehungen zu dem wenig bekannten Vitamin H und zu den antianämischen Faktoren hingewiesen. Anschließend wurde die Chemie des Vitamin B und des Lactoflavins näher behandelt¹⁾. Aus den neuen Unter-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. **47**, 547 [1934] und **48**, 473 [1935]