

Vers.-Nr.	Untersuchungs-objekt	Organ	mg ANTU gef.
1.	Modellversuch	Hundemagen mit Speiseresten (200 g)	0,91
2.	Testvergiftung Hund 6,4 kg	Urin (16 ccm)	2,80
		Magen m. Magensaft	0,109
		Niere	0,101
		Lunge	0,09
		Leber	—
1015a	Hund	Magen mit Speiseresten	0,415
1014	Katze	Magen mit Maus	0,05
1018	Hund	Magen m. Inhalt	0,05
1023	Hund	Urin (50 cm <sup>3</sup> )	3,65
1034	Hund	Urin (32 cm <sup>3</sup> )	1,87
1057	Hund	Urin (1 cm <sup>3</sup> )	0,05
1071	Hund	Magen, schleimiger Inhalt	0,10

Tabelle 1. Nachweis von ANTU bei Tierversuchungen<sup>a)</sup>  
 Nr. 1: In den Magen wurden 100 mg Muritanyl (30 mg ANTU) gegeben. — Nr. 2: Der Hund wurde mit 1,28 g Muritanyl (0,384 g ANTU = 60 mg/kg) vergiftet. Er verendete nach 10–14 Stunden. Die Sektion ergab starkes Lungenödem.

<sup>a)</sup> Bei den experimentellen Vergiftungen perorale Verabreichung.

Vers.-Nr.	Untersuchungs-objekt	Organ	Giftnachweis
3.	Testvergiftung, Hund, 11,4 kg	Urin (10 cm <sup>3</sup> )	+
		Magen mit Inhalt	+
		Leber	—
1030	Hund	Magen mit Inhalt	+
4.	Testvergiftung, Hund, 18 kg	Urin (10 cm <sup>3</sup> )	3,9 mg Promurit
			0,05 mg ANTU
1036	Schwein	Mageninhalt (Erbrochenes)	+

Tabelle 2

Nachweis von „Muritan“ bei Tierversuchungen

Nr. 3: Dosis 1,98 g Chlorpromurit (180 mg/kg); Intoxikationszeit 7,5 Stunden. — Nr. 1030: Das Tier hatte ein von Hund Nr. 3 erbrochenes, vergiftetes Stück Fleisch gefressen und war einige Stunden später tot. — Nr. 4: Dosis 2,52 g Promurit + 0,72 g ANTU. Intoxikationszeit 30 Minuten. — Nr. 1036: Vorsätzliche Vergiftung in Bestand von 3 Schweinen; es kam nicht zum Exitus.

Eingeg. am 4. April 1955 [A 652]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Über die $p_H$ -Bereiche der Fällung einiger Metall-Oxychinolin-Verbindungen<sup>\*)</sup>

Von Dr. RUDOLF BOCK, Frankfurt/M.-Höchst, Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., und Dr. FRITZ UMLAND, Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Die Kenntnis des  $p_H$ -Bereiches der Oxinat-Fällung ist Vorbedingung für ein gesichertes Analysenverfahren. Unter einheitlichen Bedingungen wurde außerdem geprüft, ob die jeweiligen Fällungen vollständig waren und ob die Niederschläge Metall und Oxin in stöchiometrischen und konstanten Mengen enthielten. Die nach den Gruppen des Periodensystems geordneten Ergebnisse werden mit Angaben der Literatur verglichen.

Im Anschluß an Arbeiten von F. L. Hahn<sup>1)</sup>, R. Berg<sup>2)</sup>, H. R. Fleck<sup>3)</sup> und H. Goto<sup>4)</sup> wurde bei einheitlich festgelegten Bedingungen die Abhängigkeit der Oxin-Fällung vom  $p_H$ -Wert für eine Reihe von Metallen untersucht, bei denen keine genaueren Angaben zu finden waren oder eine Nachprüfung bereits vorhandener Werte zweckmäßig erschien. Ziel der Arbeit war es, auf eng begrenztem Gebiet einen Beitrag zur Systematik der analytischen Chemie zu liefern.

Der sog. „Fällungs- $p_H$ -Bereich“, in dem die Oxinat-Fällung quantitativ ist, stellt keine konstante Größe dar, sondern ist von der Temperatur, der Konzentration des zu fällenden Metalles und von dem Reagensüberschuß abhängig. Ferner kann er durch etwa anwesende Neutralsalze, besonders wenn diese unter Komplexbildung reagieren, und wahrscheinlich auch durch die Wahl des Anions beeinflusst werden.

Trotzdem hat eine Untersuchung unter alleiniger Variation des  $p_H$ -Wertes als der zweifellos wichtigsten Größe bei sonst konstant bleibenden Faktoren ihre Bedeutung,

selbst wenn die Ergebnisse in der analytischen Praxis nicht unmittelbar benutzt werden können. Denn die Kenntnis der Fällungs- $p_H$ -Bereiche ist in jedem Falle die Vorbedingung für ein gesichertes Analysenverfahren. So kann man aus der Breite dieser Bereiche wertvolle Hinweise darüber erhalten, ob die Analysenvorschrift genau einzuhalten ist oder ob hinsichtlich der Azidität bzw. Alkalität der Lösung ein größerer Spielraum besteht. Weiterhin kann man beim Vergleichen der Lage der Fällungsbereiche verschiedener Elemente vorläufige Schlüsse ziehen, ob Trennungen überhaupt möglich erscheinen oder infolge von Überschneidungen prinzipiell ausgeschlossen sind. Da Störungseffekte wie Mitreißen usw. bei der Einzelbestimmung nicht erfaßt werden, müssen die Verhältnisse natürlich noch bei jedem System von zu trennenden Elementen eingehend experimentell geklärt werden (vgl. z. B. T. Tanaka und K. Hayashi<sup>5)</sup>). Schließlich erkennt man aus solchen Untersuchungen leicht, ob ein Fällungsmittel als Gruppenreagens Verwendung finden kann oder ob es in bestimmten  $p_H$ -Bereichen selektiv oder sogar spezifisch ist.

### Versuchsausführung

Im allg. wurde eine schwach saure Chlorid-Lösung (Ausnahmen: Ag und Hg<sup>1</sup>) von 20–30 mg des zu untersuchenden Metalles zunächst mit 5 g Ammoniumacetat versetzt. Dann gab man 10 ml Oxin-Lösung (2 g Oxin in 100 ml 1n CH<sub>3</sub>COOH) zu, brachte das Volumen auf 150 ml, erhitze und hielt 5 min in schwachem Sieden, ließ erkalten und saugte die Lösung durch einen Filtertiegel in ein trockenes

<sup>5)</sup> T. Tanaka u. K. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan 73, 44 [1952].

<sup>\*)</sup> Gemeinschaftsarbeit im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover (1952). Mitarbeiter: K. Blankenstein, G. Braune, G. Bretschneider, G. Czerwony, P. Ehrlich, W. Freese, L. Gentsch, K.-G. Hackstein, W. Harre, K.-H. Heffels, H. J. Hein, H. Heitsch, M. Herrmann, J. Müller, K.-E. Niemann, R. Paul, G. Pietzka, F. Plöger, W. Rachwitz, K. Winkler. — Die Ergebnisse wurden von W. Proding, „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse“, 3. Aufl. Stuttgart, 1954, in Tab. 8, S. 99/100, berücksichtigt.

<sup>1)</sup> F. L. Hahn, Vortr.-Ref., diese Ztschr. 39, 1198 [1926]; Chemiker-Ztg. 50, 754 [1926]. Es wird oft übersehen, daß Hahn als erster auf den analytischen Wert des Oxins hingewiesen hat.

<sup>2)</sup> R. Berg: Das o-Oxychinolin, „Oxin“, Stuttgart 1935.

<sup>3)</sup> H. R. Fleck u. A. M. Ward, Analyst 58, 388 [1933]; H. R. Fleck, ebenda 62, 378 [1937].

<sup>4)</sup> H. Goto, Sci. Rep. Tohoku Imper. Univ. [1], 26, 391 u. 418 [1937].

Becherglas ab. Das Filtrat wurde zur  $p_H$ -Messung verwendet; der Niederschlag wurde getrocknet und ausgewogen. Anschließend löste man ihn in Säure und titrierte den Oxin-Gehalt bromatometrisch. Nach Möglichkeit wurde außerdem der Gehalt des Filtrates an nicht gefälltem Metall bestimmt. In der gleichen Weise wurden weitere Versuche unter Zusatz wechselnder Mengen von Eisessig oder in NaOH-Lösung ausgeführt, wobei jedesmal das Gesamtvolumen konstant auf 150 ml gehalten wurde. So konnte einmal festgestellt werden, ob und in welchem  $p_H$ -Bereich die Fällung vollständig war; und zweitens, ob der Niederschlag Metall und Oxin in stöchiometrischer und konstanter Menge enthielt.

Ein kleiner positiver Fehler der Auswaage entstand dadurch, daß wegen der Empfindlichkeit einiger Oxychinolin-Verbindungen auf das Auswaschen der Niederschläge nach dem Absaugen verzichtet wurde. Dieser betrug jedoch im allgemeinen nur ca. 2–5 % bei der Oxin-Bestimmung, wie durch mehrfache Kontrollversuche festgestellt wurde.

Die Vorschrift schließt sich eng an die von *Fleck*<sup>3)</sup> gegebene an, der allerdings Sulfat-Lösungen verwandte. Bei dieser Arbeitsweise ist weder ein konstanter Überschuß an Reagens nach der Fällung vorhanden, noch sind vor der Fällung die molaren Konzentrationen der verschiedenen Elemente gleich. Diese Nachteile wurden jedoch in Kauf genommen, um zusammen mit den Ergebnissen von *Fleck* eine größere Übersicht zu erhalten, bei der nach einer einheitlichen Vorschrift gearbeitet wurde. Die Versuche von *Goto*<sup>4)</sup> sind unter sich uneinheitlich, können also nicht ohne weiteres mit denen von *Fleck* und den vorliegenden verglichen werden. Eine völlig abweichende Arbeitsweise benutzten *M. Borrel* und *R. A. Paris*<sup>5)</sup>. Sie neutralisierten saure, Oxin und Metallionen in äquivalenten Mengen enthaltende Lösungen mit NaOH und schlossen aus den Neutralisationskurven auf die Fällungs- $p_H$ -Bereiche der Oxinate.

## Experimentelle Ergebnisse

### 1. Gruppe des Periodensystems

**Silber:** Im Gegensatz zu den anderen Metallen lag das Silber in der Ausgangslösung als Nitrat vor. Die Fällung begann bei  $p_H$  3,6 und war von  $p_H$  6,1–11,6 vollständig. In noch stärker alkalischem Medium (gemessen wurde bis  $p_H$  12,3) fiel Ag quantitativ als  $Ag_2O$ . Die Silber-Oxin-Verbindung hatte ungefähr die Zusammensetzung 1 Ag: 2 Oxin. Die Analysen zeigten jedoch unregelmäßig schwankende Ergebnisse, so daß der unter unseren Bedingungen gewonnene Niederschlag für die Gravimetrie nicht brauchbar ist.

### 2. Gruppe des Periodensystems

**Beryllium:** Bei  $p_H$  6,0 begann eine flockige Substanz zu fallen; die Fällung war im  $p_H$ -Bereich von 8,2–9,6 vollständig. Bei höheren  $p_H$ -Werten fand sich wieder ein erheblicher Teil des Be im Filtrat. Die Oxin-Bestimmung in den Niederschlägen ergab, daß es sich in allen Fällen um annähernd reines  $Be(OH)_2$  handelte. Ein kleiner Oxin-Gehalt, der maximal einer  $Be(Oxin)_2$ -Menge von ca. 7 % des Niederschlages entsprach, dürfte nicht ein Zeichen von Verbindungsbildung sein, sondern ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Niederschläge nicht ausgewaschen wurden. Damit wurden Literaturangaben<sup>2)</sup> bestätigt, nach denen bei Abwesenheit von Tartrat Beryllium keine Oxin-Verbindung bildet.

**Calcium:** Nach *Berg*<sup>2)</sup> kann Ca mit Oxin nur aus ammoniakalischer Lösung und nur dann quantitativ gefällt werden, wenn keine größeren Mengen von Ammonsalzen

anwesend sind. Damit übereinstimmend wurde gefunden, daß zwischen  $p_H$  9,5 und 12,4 (bei höheren  $p_H$ -Werten wurde nicht gemessen) wechselnd etwa 70–90 % des Calciums ausfielen. Die Schwankungen zeigten keinen regelmäßigen Gang mit dem  $p_H$ -Wert. Die hier angewandte Arbeitsvorschrift ist also zur analytischen Bestimmung des Calciums unbrauchbar.

**Strontium:** Im sauren und schwach alkalischen Gebiet bis  $p_H$  9,0 wurde keine Sr-haltige Fällung beobachtet. Ab  $p_H$  9,5 fiel  $Sr(OH)_2$ . Nach den Angaben von *Berg*<sup>2)</sup> kann die Fällung des Strontiums mit Oxin durch Ammonsalze leicht verhindert werden.

**Quecksilber (I)<sup>7)</sup>:** Bereits bei  $p_H$  3,7 war der größte Teil des Quecksilbers ausgefallen, von  $p_H$  5,2–8,1 war die Fällung vollständig. Stärker alkalische Systeme wurden nicht untersucht. Die Niederschläge bestanden immer teilweise aus metallischem Quecksilber, welches vermutlich durch Disproportionierung entstanden war. Die Oxinfällung des  $Hg^I$  ist daher für gravimetrische Bestimmungen nicht zu verwenden.

**Quecksilber (II):** Bei  $p_H$  3,4 begann ein Niederschlag aufzutreten, im Bereich von  $p_H$  4,8–7,4 war die Fällung vollständig, bei höheren  $p_H$ -Werten ging Hg zunehmend ins Filtrat. Die Zusammensetzung der Niederschläge war nicht konstant und entsprach in keinem Falle einer einfachen Formel, so daß auch diese Fällung nicht ausgewogen werden kann.

### 3. Gruppe des Periodensystems

**Scandium:** Nach *L. Pokras* und *P. M. Bernays*<sup>8)</sup> löst sich gefälltes Scandium-oxychinolat bei  $p_H$  3,9 gerade wieder auf; die Fällung soll bei  $p_H$  6,5–8,5 quantitativ sein. Mit der hier angewandten Arbeitsvorschrift wurde ein Fällungsbeginn von  $p_H$  5,1 festgestellt. Weiter wurde beobachtet, daß beim Erhitzen der in der Fällungsflüssigkeit befindlichen Niederschläge eine Zersetzung eintrat, die sich durch Farbänderung nach schmutzig graugelb anzeigte (Farbe bei Fällung in der Kälte rein hellgelb). Außerdem konnten die Niederschläge auch bei Innehaltung verhältnismäßig tiefer Temperaturen von 100–105 °C nicht ohne Zersetzung getrocknet werden, so daß der analytische Wert der Oxinfällung des Scandiums für die Gravimetrie fraglich ist.

**Yttrium:** Die Fällung begann bei  $p_H$  5,1 und war von  $p_H$  5,9–9,3 vollständig; im stärker alkalischen Gebiet wurde nicht gemessen. Obwohl immer die gleichen Mengen an Yttrium gefällt wurden, nahm das Gewicht der Niederschläge mit steigendem  $p_H$ -Wert immer mehr zu. Die Auswaage lag in saurer Lösung unter, bei  $p_H$ -Werten > 8,8 über den für  $Y(Oxin)_3$  berechneten Werten. Die Oxinfällung eignet sich daher nicht zur Yttrium-Bestimmung und bietet auch als Abtrennungsmethode gegenüber der Hydroxyd-Fällung keine Vorteile.

**Lanthan:** Ab  $p_H$  5,6 begann ein Niederschlag auszufallen, von  $p_H$  6,5–10,3 war die Fällung vollständig; bei höheren  $p_H$ -Werten wurden keine Versuche unternommen. Da durch Auswiegen der Niederschläge immer zu hohe Ergebnisse erhalten wurden (mit steigendem Fällungs- $p_H$ -Wert nahmen die Überwerte zu), erscheint eine quantitative Lanthan-Bestimmung auf diesem Wege nicht möglich. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den Angaben von *Th. J. Pirtea*<sup>9)</sup>.

**Gallium:** Die Fällung begann bei  $p_H$  1,8 und war von  $p_H$  3,6–11,0 vollständig. Bei stärker alkalischen Systemen wurde zunehmend Gallium im Filtrat gefunden. Die

<sup>5)</sup> *M. Borrel* u. *R. A. Paris*, *Analyt. Chim. Acta* 6, 389 [1952].

<sup>7)</sup> Zur Bereitung der Ausgangslösung diente  $Hg_2(NO_3)_2$ .

<sup>8)</sup> *L. Pokras* u. *P. M. Bernays*, *Analytic. Chem.* 23, 757 [1951].

<sup>9)</sup> *Th. J. Pirtea*, *Z. Analyt. Chem.* 107, 191 [1936].

Niederschläge entsprachen sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch der Formel  $\text{Ga}(\text{Oxin})_3$  und eignen sich — wie bereits bekannt — sehr gut zur Gallium-Bestimmung. Nach W. Geilmann und F. W. Wrigge<sup>10)</sup> fällt das Gallinat bei  $p_{\text{H}}$  7,0–8,0 vollständig.

Thallium (I): Im  $p_{\text{H}}$ -Bereich von 3,6–12,5 wurde keine Fällung des Tl (I) mit Oxin erhalten.

#### 4. Gruppe des Periodensystems

Zinn (IV): Im Bereich von  $p_{\text{H}}$  3,0–12,9 fiel das Zinn nur als Hydroxyd aus. Die Niederschläge enthielten kleine Mengen an mitgerissenem Oxin. In keinem Falle war die Fällung vollständig, so daß Oxin die  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ -Fällung zu stören scheint.

Titan (IV): Bei  $p_{\text{H}}$ -Werten von 3,7–8,7 fiel das Titan mit Oxin quantitativ aus; stärker saure Lösungen wurden nicht untersucht, in stärker alkalischen blieb etwas Titan im Filtrat gelöst. Die Formel der Niederschläge entsprach ungefähr der von Berg<sup>2)</sup> angegebenen  $\text{TiO}(\text{Oxin})_2$ . Die Auswaagen und die Titrationen ergaben jedoch merkwürdige, unregelmäßig schwankende Unterwerte; vermutlich war ein noch stärker basisches Oxychinolat oder  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  mit ausgefallen. Die hier angewandte Arbeitsvorschrift ist also zur quantitativen Titan-Bestimmung nicht verwendbar.

Zirkon: Die Fällung begann bei  $p_{\text{H}}$  3,7 und war von  $p_{\text{H}}$  4,7–12,5 quantitativ. Die Formel der Niederschläge entsprach im  $p_{\text{H}}$ -Bereich 5,2–10,0 dem  $\text{Zr}(\text{Oxin})_4$ . Die Auswaagen waren dabei um wenige Prozente zu hoch, was aber sehr wahrscheinlich durch anhaftende Mutterlauge verursacht wurde. Bei  $p_{\text{H}}$  4,7 wurde trotz Vollständigkeit der Fällung eine etwas zu kleine Auswaage erhalten, bei  $p_{\text{H}}$  12,5 fiel  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ . Soweit sich aus diesen Versuchen ersehen läßt, ist eine quantitative Zirkon-Bestimmung mit Oxin auch in Zr-Chlorid-Lösungen möglich, während nach Berg<sup>2)</sup> nur aus Nitrat-Lösungen stöchiometrisch zusammengesetzte Niederschläge erhalten werden sollen.

Hafnium: Die Fällung begann bei  $p_{\text{H}}$  3,5 und war von  $p_{\text{H}}$  4,5–11,3 vollständig. Die Niederschläge bestanden aus Gemischen von Oxinat und Hydroxyd, wobei der Hydroxyd-Anteil mit dem  $p_{\text{H}}$ -Wert zunahm, so daß bei  $p_{\text{H}}$  11,3 reines Hydroxyd fiel. Höhere  $p_{\text{H}}$ -Bereiche wurden nicht untersucht.

Thorium: Die Fällung begann bei  $p_{\text{H}}$  4,7. Die Zusammensetzung der bei verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Werten erhaltenen Niederschläge schwankte stark. In keinem Falle wurde die von Berg angegebene Formel  $\text{Th}(\text{Oxin})_4 \cdot 1 \text{ Oxin}$  erreicht<sup>10a)</sup>; maximal war das Verhältnis Oxin:Thorium = 4,8 (im  $p_{\text{H}}$ -Bereich 4,95–5,15). Sowohl in stärker als auch in schwächer saurer Lösung wurde sogar der Wert 4 für dieses Verhältnis erheblich unterschritten. Auf eine eingehendere Untersuchung der Fällung wurde verzichtet, da nach der angewandten Arbeitsvorschrift keinesfalls eine quantitative Thorium-Bestimmung möglich ist.

#### 5. Gruppe des Periodensystems

Wismut: Die Fällung begann bei  $p_{\text{H}}$  4,4 und war von  $p_{\text{H}}$  5,0–8,3 vollständig. In stärker alkalischen Lösungen ging etwas Wismut ins Filtrat. Sowohl die gravimetrische als auch die maßanalytische Untersuchung der Niederschläge ergaben, daß die von Berg<sup>2)</sup> angegebene Formel

$\text{Bi}(\text{Oxin})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht erreicht wurde, so daß nach der angewandten Arbeitsvorschrift eine quantitative Bi-Bestimmung nicht möglich erscheint. Nach Berg fällt die stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung nur bei Gegenwart von Weinsäure.

Vanadin (IV):  $\text{V}^{\text{IV}}$  wurde durch Oxin bei allen untersuchten  $p_{\text{H}}$ -Werten (4,5–12,7) nur sehr unvollständig oder gar nicht gefällt. In heißen Lösungen traten überhaupt keine Niederschläge auf, sondern diese bildeten sich erst beim Abkühlen. Die Oxinfällung des  $\text{V}^{\text{IV}}$  hat daher für die Gravimetrie keine Bedeutung.

Vanadin (V): Nach F. J. Welcher<sup>11)</sup> fällt in der Hitze die blaue Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2\text{VO}=\text{O}-\text{VO}=(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$  (vgl. auch<sup>12)</sup>); die Fällung soll im  $p_{\text{H}}$ -Bereich von 2,7–6,1 vollständig sein. Mit der hier angewandten Arbeitsvorschrift wurde bei einer Vanadin-Menge von jeweils 32,7 mg in keinem Falle eine quantitative Fällung erreicht, obwohl die zugesetzte Oxin-Menge ausreichend sein sollte. Die Fällung begann in stark saurem Gebiet etwa bei  $p_{\text{H}}$  1,5 und von  $p_{\text{H}}$  2,0–5,3 fielen immer etwa 98–99% des vorhandenen Vanadins aus. Ab  $p_{\text{H}}$  5,5 nahm der V-Gehalt des Filtrates immer mehr zu, bis bei  $p_{\text{H}}$  7,0 die Fällung ganz ausblieb.

Ein Versuch mit einem größeren Überschuß an Oxin (12 ml an Stelle von 10 ml Lösung) bei  $p_{\text{H}}$  5,2 ergab eine innerhalb der Wägefehler quantitative Fällung. Die Zusammensetzung der Niederschläge variierte; im stärker sauren Gebiet ( $p_{\text{H}}$  2,0–3,8) waren die Auswaagen gegenüber den auf die obige Formel berechneten zu niedrig, und nur in dem engen  $p_{\text{H}}$ -Bereich von 3,9–5,5 wurden innerhalb der Fehlergrenzen die theoretischen Auswaagen erhalten.

Für die quantitative Bestimmung des Vanadins mit Oxin ist also von großer Bedeutung, daß ein gewisser Reagensüberschuß vorhanden ist. Durch Erhöhen dieses Überschusses wird man auch möglicherweise den  $p_{\text{H}}$ -Bereich, in dem der Niederschlag eine konstante Zusammensetzung aufweist, vergrößern können.

#### 6. Gruppe des Periodensystems

Chrom (III): Als Ausgangsmaterial wurde grünes Chromchlorid verwendet. Bereits bei  $p_{\text{H}}$  3,7 war der größte Teil des Chroms ausgefallen. Die Fällung wurde bis zum  $p_{\text{H}}$  12,7 verfolgt, sie war jedoch stets unvollständig; unregelmäßig schwankend fanden sich etwa 10–20% des vorhandenen Chroms im Filtrat. Ab  $p_{\text{H}}$  11,6 fiel im wesentlichen Hydroxyd.

Die Farbe der Niederschläge wechselte von rotbraun (im sauren Gebiet) über braun nach gelb (im alkalischen Gebiet), ihre Zusammensetzung schwankte. Die Oxin-Fällung dürfte daher für die Bestimmung des  $\text{Cr}^{\text{III}}$  nicht in Frage kommen. Im Widerspruch dazu steht eine Angabe von Welcher<sup>11)</sup>, nach der in schwach alkalischer Lösung  $\text{Cr}^{\text{III}}$  mit Oxin vollständig fallen soll.

Chrom (VI): Chromat fällt nicht mit Oxin, wird jedoch teilweise reduziert und gibt dann eine Fällung von  $\text{Cr}(\text{III})$ -Oxinat und -Hydroxyd.

#### 7. Gruppe des Periodensystems

Rhenium (VII): Keine Fällung zwischen  $p_{\text{H}}$  3,0 und 10,0.

<sup>10)</sup> W. Geilmann u. F. W. Wrigge, Z. anorg. Chem. 209, 129 [1933].  
<sup>10a)</sup> Vgl. auch T. Moeller u. M. V. Ramaniah, J. Amer. chem. Soc. 75, 3946 [1953].

<sup>11)</sup> F. J. Welcher: Organic Analytical Reagents, Vol. I, New York 1948.  
<sup>12)</sup> R. Montequi u. M. Gallego, Anal. Soc. espan. fis. y quim. 32, 134 [1934].

## 8. Gruppe des Periodensystems

Palladium (II): Nach *Berg*<sup>2)</sup> fällt wasserhaltiges Pd-Oxinat aus essigsaurer Lösung aus. Der Niederschlag soll zur quantitativen Bestimmung des Palladiums unter Oxalsäurezusatz zum Metall verglüht werden.

Nach unseren Versuchen fällt Pd in essigsaurer, neutraler und alkalischer Lösung quantitativ als Oxinat aus. Die  $p_H$ -Werte wurden von  $p_H$  2,2–11,6 variiert. Bei  $p_H$  2,2 waren bereits etwa 50% des Pd ausgefallen, von  $p_H$  3,0–11,9 war die Fällung quantitativ; sie erfolgt jedoch nur im Bereich von  $p_H$  3,5–6,0 sofort, bei tieferen und höheren  $p_H$ -Werten muß man die Lösungen über Nacht stehen lassen. Die Zusammensetzung der Niederschläge entsprach nach dem Trocknen bei 110 °C genau der Formel  $Pd(Oxin)_2$ .

Die Löslichkeit des Niederschlages ist sehr gering. In 150 ml Filtrat wurden im Maximum (essigsaurer Lösung) 0,36 mg Pd gefunden, im günstigsten Falle (etwa neutrale Lösung) aber nur 0,07 mg Pd.

Die Oxin-Fällung ist also offenbar zur Bestimmung des Palladiums hervorragend geeignet und sollte ausführlicher untersucht werden, zumal nach *Berg* die anderen Platin-Metalle keine schwerlöslichen Oxinate bilden. Ein Verglühen der Niederschläge zum Metall ist unnötig und erhöht infolge der Verminderung der Auswaage nur die Fehler.

### Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle wird eine Übersicht über die Fällung von Metallen mit Oxin nach den Ergebnissen vorstehender Arbeit sowie der im Text angeführten Literatur gegeben. Es werden dabei ausschließlich Versuche ohne Zusatz von Komplexbildnern wie Tartrat u. a. angeführt. Die  $p_H$ -Bereiche, in denen nur teilweise Fällung eintritt, sind nicht mit angegeben.

Element	vollst. Fällung $p_H$	Literatur	Bemerkungen
Alkallen	—	<sup>2)</sup>	Oxinate l. lösl.
Cu <sup>II</sup>	5,3–14,6	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	2,7–?	<sup>4)</sup>	
Ag	6,1–11,6	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
Au <sup>III</sup>	?	<sup>2)</sup>	vollständ., nicht stöchiometr.
Be	—	<sup>2)</sup>	kein Oxinat
	—	diese Arbeit	kein Oxinat
Mg	9,5–12,7	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u.
	8,2–> 12	<sup>4)</sup>	vollständ.
	8,5–?	<sup>4)</sup>	
Ca	9,2–> 12,7	<sup>4)</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> stört
	—	diese Arbeit	unvollständ.
Sr	—	" "	keine Fällg.
Ba	—	<sup>2)</sup>	keine Fällg.
Zn	4,7–13,5	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u.
	4,4–> 13,6	<sup>4)</sup>	vollständ.
	4,5–?	<sup>4)</sup>	
Cd	5,7–14,6	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u.
	5,4–> 13,3	<sup>4)</sup>	vollständ.
	5,45–?	<sup>4)</sup>	
Hg <sup>I</sup>	5,2–> 8,2	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
Hg <sup>II</sup>	4,8–7,4	" "	nicht stöchiometr.
Al	4,2–9,8	<sup>4)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	4,7–?	<sup>4)</sup>	
Sc	6,5–8,5	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	—	diese Arbeit	zersetzl.
Y	5,9–> 9,3	" "	nicht stöchiometr.
	4,8–> 8,5	<sup>14)</sup>	stöchiometr.

### Fortsetzung der Tabelle

Element	vollst. Fällung $p_H$	Literatur	Bemerkungen
La	6,5–> 10,3	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
Ga	3,6–11,0	" "	stöchiometr. u. vollst.
	3,1–?	<sup>13)</sup>	
In	2,5–3,0 (?)	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
Ti <sup>II</sup>	—	diese Arbeit	keine Fällg.
	—	<sup>13)</sup>	unvollständ.
Ti <sup>III</sup>	3,8–?	<sup>13)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
Ge	?	keine	
Sn <sup>II</sup>	?	keine	
Sn <sup>IV</sup>	—	diese Arbeit	kein Oxinat
Pb <sup>II</sup>	8,4–12,3	<sup>4)</sup>	spurenw. lösl.
Ti <sup>IV</sup>	<3,7– 8,7	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
	4,8– 8,6	<sup>4)</sup>	stöchiometr. (dgl. <i>Berg</i> )
Zr	4,7–12,5	diese Arbeit	bei $p_H$ 5,2–10,0
	—		stöchiometr.
Hf	4,5–> 11,3	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
Th	4,4–8,8	<sup>4)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	—	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
	4,3 – ?	<sup>10a)</sup>	unter 80° C stöchiom.
	3,85–?	<sup>14)</sup>	
As <sup>III</sup>	—	<sup>2)</sup>	keine Fällg.
As <sup>V</sup>	—	<sup>2)</sup>	keine Fällg.
Sb <sup>III</sup>	—	<sup>2)</sup>	keine Fällg.
Sb <sup>V</sup>	—	<sup>2)</sup>	keine Fällg.
Bi	5,0– 8,3	diese Arbeit	nicht stöchiometr.
V <sup>IV</sup>	—	" "	$p_H$ < 4,5–12,7
	—	" "	unvollst. Fällg.
V <sup>V</sup>	2,0– 5,3	" "	bei 3,9–5,5
	—		stöchiometr.
Nb, Ta	2,7– 6,1	<sup>4)</sup>	
	?	keine	
Cr <sup>III</sup>	—	diese Arbeit	$p_H$ ca. 3–13
	—		unvollst. Fällg.
Cr <sup>VI</sup>	—	diese Arbeit	teilw. Reduktion zu Cr (III)
Mo <sup>VI</sup>	3,6– 7,3	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	3,3– 7,6	<sup>4)</sup>	bei $p_H$ 6–7
	—		nicht stöchiometr.
W <sup>VI</sup>	5,0– 5,7	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
U <sup>IV</sup>	?	keine	
U <sup>VI</sup>	5,7– 9,8	<sup>2)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	4,1– 8,8	<sup>4)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
Mn <sup>II</sup>	5,9– 9,5	<sup>4)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	5,9–?	<sup>4)</sup>	
	6,4–?	<sup>4)</sup>	
Re <sup>VII</sup>	—	diese Arbeit	keine Fällg.
Fe <sup>II</sup>	?	keine	
Fe <sup>III</sup>	2,8–11,2	<sup>4)</sup>	stöchiometr. u. vollst.
	2,8–?	<sup>4)</sup>	
Co	4,3–14,5	<sup>2)</sup>	H <sub>2</sub> O-Gehalt
	—		wechselnd
	4,2–11,6	<sup>4)</sup>	
	4,9–?	<sup>4)</sup>	
Ni	4,3–14,6	<sup>2)</sup>	H <sub>2</sub> O-Gehalt
	—		wechselnd
	4,6–10,0	<sup>4)</sup>	
	4,6–?	<sup>4)</sup>	
Pd <sup>II</sup>	3,0–> 11,6	diese Arbeit	stöchiometr. u. vollst.
Ru, Rh, Os, Ir, Pt	—	<sup>2)</sup>	keine Fällg.

Eingeg. am 4. April 1955 [A 653]

<sup>13)</sup> T. Moeller u. A. J. Cohen, *Analytic. Chem.* 22, 686 [1950].

<sup>14)</sup> A. Sitaramachandra Murthy, T. P. Sarma, Bh. S. V. Raghava Rao, *Z. analyt. Chem.* 145, 418 [1955].