

Gegeben Selen in γ	Gefunden Selen in γ	Gegeben Silicium in γ	Gefunden Silicium in γ
10	8,5	11,3	12,0
8	7,4	8,2	9,0
4	4,1	6,3	6,9
2	1,8	4,6	4,2
2	2,3	2,5	2,1

Gravimetrische Mikrobestimmung des Kupfers und Titans mit Hilfe von 5,7-Dibrom-o-Oxychinolin.

(Gemeinsam mit H. Küstenmacher.)

Chem. Institut der Universität.

Der mannigfachen Verwendungsmöglichkeit des o-Oxychinolins¹⁾ haftet der wesentliche Nachteil an, daß das Reagens kein spezifisches ist. Durch Einführung von geeigneten Substituenten läßt sich jedoch die Spezifität wesentlich erhöhen. So wird beispielsweise durch Einführung von Brom in Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe die Stabilität der inneren Metallkomplexe dermaßen erhöht, daß im Gegensatz zu o-Oxychinolin, das nur in essigsaurer mit Natriumazetat gepufferter Lösung schwer lösliche Metallkomplexe liefert, das 5,7-Dibrom-o-Oxychinolin selbst in mineralsaurer Lösung mit den Metallen Kupfer, Titan und Eisen schwer lösliche und wasserfreie Komplexsalze²⁾ liefert, wodurch sich weitgehende Trennungsmöglichkeiten ergeben. Die Fällungsempfindlichkeit und Erfassungsgrenze gestattet eine mikroanalytische Auswertung. Dank der Stabilität der Verbindungen gegenüber höherer Temperatur sowie des geringen Prozentgehaltes an gebundenem Metall kann das Reagens für mikroanalytische Zwecke mit Erfolg Verwendung finden. So enthält die Dibrom-Oxychinolin-

¹⁾ R. BERG, Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 347 (1927), Pharm. Ztg., **74**, 1364 (1929); s. a. HAASE, Ztschr. f. analyt. Chem., **78**, 113 (1929).

²⁾ In mineralsaurer Lösung schwer lösliche Anlagerungsverbindungen bilden noch Molybdän-, Wolfram- u. Vanadinsäure.

Verbindung des Kupfers, entsprechend der Zusammensetzung $(C_9H_4Br_2ON)_2Cu$, 9,53%, die des Titans $(C_9H_4Br_2ON)_2TiO$ 7,18% und die des Eisens $(C_9H_4Br_2ON)_3Fe$ 5,81% an entsprechendem Metall. Die Fällungsempfindlichkeiten betragen sowohl bei Kupfer als auch bei Titan 1:1.000.000. Die des Eisens beträgt nur 1:500.000 und bietet gegenüber den bisher bekannten, bedeutend empfindlicheren Nachweis- und Bestimmungsmethoden keine wesentlichen Vorteile. Im folgenden sei die Vorschrift für die Bestimmung von geringen Kupfer- und Titan-Mengen gegeben.

Zur Herstellung des Reagenses werden 3 g o-Oxychinolin in 30 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst und in 250 ccm bei 0° gesättigtem Bromwasser unter lebhaftem Umrühren gegossen. Das Bromierungsprodukt fällt als flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser bromidfrei gewaschen und aus Eisessig, Aceton oder Benzol umkristallisiert wird. Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde eine etwa 0,1%ige Lösung des Dibrom-o-Oxychinolins in Aceton verwendet.

Zu der schwach salz- oder salpetersauren Metallsalzlösung gibt man einige Kubikzentimeter Aceton. (Die besten Werte wurden in Lösungen erzielt, deren Acetongehalt etwa 30% und deren Säuregehalt einer n/40- bis n/50-Konzentration entsprach.) Nach dem Erwärmen auf etwa 50° gibt man unter Umrühren tropfenweise die Reagenzlösung hinzu. Für die im folgenden angegebenen Mengen genügen 5 ccm der 0,5%igen Reagenzlösung. Nach etwa 3 bis 5 Minuten gelindem Sieden wird je nach der Menge des Niederschlages durch entsprechende Mikrofiltrertiegel filtriert (z. B. Schott'sche Glasfiltrertiegel. Für Kupferbestimmung Gr. 3, für Titanbestimmung Gr. 4) und mit warmem Waschwasser gewaschen, dessen Säure- und Acetongehalt den bei der Fällung angegebenen Konzentrationen entspricht. Der bei 110 bis 120° getrocknete Niederschlag gelangt zur Wägung. Unter Verwendung der entsprechenden Umrechnungsfaktoren (s. o.) wird der Gehalt an Metall ermittelt. Die folgenden Tabellen zeigen die nach dieser Arbeitsweise erzielten Ergebnisse von Lösungen von bekanntem, nach bewährten Methoden auf makroanalytischem Wege ermittelten Metallgehalte. Nach entsprechender Verdünnung wurden die für nachfolgende Bestimmungen verwendeten Mengen mit Hilfe einer Mikropipette zugeteilt.

I.			II.		
Angewandte Kupfermenge in mg	Gewicht des Niedersch. in mg	Gefundene Kupfermenge in mg	Angewandte Titanmenge in mg	Gewicht des Niedersch. in mg	Gefundene Titanmenge in mg
0,051	0,49	0,047	0,031	0,41	0,029
0,041	0,40	0,038	0,031	0,42	0,030
0,030	0,31	0,030	0,021	0,30	0,022
0,020	0,20	0,019	0,021	0,27	0,019
0,010	0,10	0,009	0,010	0,14	0,010
0,010	0,12	0,011	0,010	0,13	0,009
0,010	0,11	0,010	0,010	0,14	0,010
