

freie Jod mit einer titrierten Natriumthiosulfatlösung bei Gegenwart von Stärke; ein blinder Versuch ist dabei stets auszuführen.

N. Tarugi und S. Silvatici¹⁾ haben festgestellt, dass eine bestimmte Menge einer Eisenchloridlösung stets dieselbe Menge Kaliumoxalat zur Entfärbung erfordert, und zwar unabhängig von der als Indikator zugesetzten Menge Rhodanat; 1 Molekül Eisenchlorid entspricht 3 Molekülen Kaliumoxalat. Zur besseren Erkennung des Farbumschlags, der von Rot in Gelbgrün erfolgt, bedient man sich einer Vergleichslösung. Diese stellt man her, indem man 5 cc einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Eisenchloridlösung nach Zusatz einiger Tropfen Rhodanatlösung mit 15 cc einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumoxalatlösung bis zum Auftreten der charakteristischen, gelbgrünen Färbung versetzt.

Die erforderliche Oxalatlösung enthält 18,4 g reinstes, kristallisiertes Kaliumoxalat im Liter und wird noch mit einer 0,316-prozentigen Kaliumpermanganatlösung kontrolliert. 20 cc der letzteren müssen genau 10 cc der mit Schwefelsäure versetzten und gelinde erwärmten Oxalatlösung entsprechen. Die Rhodanatlösung wird gleichfalls am besten als $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösung verwendet.

Von Eisenerzen löst man 2—3 g in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat, neutralisiert mit Alkalilauge oder Ammoniak, bringt auf ein bestimmtes Volumen und titriert einen Teil der Lösung unter Zusatz von Rhodankalium mit der $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumoxalatlösung; 1 cc derselben entspricht 0,00186673 g Eisen. Die Methode ist sehr einfach und gestattet, in derselben Probe noch Wolfram, Silizium und Mangan zu bestimmen.

Zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen versetzt A. Mooneyrat²⁾ die stark verdünnte Lösung eines anorganischen Eisensalzes mit überschüssigem reinem Ammoniak und leitet in die klar bleibende Lösung 10 bis 12 Minuten Schwefelwasserstoff ein. Selbst in einer Verdünnung von 1:800000 entsteht hierbei noch eine schön grüne Färbung, die bei Luftzutritt in Gelb übergeht, bei Luftabschluss aber sehr beständig ist. Die Färbung tritt am stärksten hervor, wenn auf 50 cc Flüssigkeit 3 cc 6,2-prozentiges Ammoniak vorhanden sind. Kali- oder Natronlauge können das Ammoniak ersetzen, sind jedoch nur schwierig vollkommen frei von Eisen zu erhalten. Es scheint, dass sich das Eisen in kolloidalem

1) Boll. Chim. Farm. **43**, 637; durch Chem. Zentralblatt **75**, II, 1341.

2) Comptes rendus **142**, 1049.

Zustande in der grünen Lösung befindet. Während Mineralsäuren und konzentrierte Lösungen einer Reihe von anorganischen Salzen die Färbung zum Verschwinden bringen, erhöhen viele organische Körper die Beständigkeit der Reaktion und verschärfen dieselbe sogar. Durch Zusatz von 4—5 *mg* Albumin wird die Empfindlichkeit der in obiger Weise ausgeführten Reaktion so gesteigert, dass sich das Eisen noch in einer Verdünnung von 1 : 1000000 erkennen lässt. Die Färbung tritt zwar in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung nicht deutlich hervor, es bildet sich aber nach Zusatz eines gleichen Volumens von 90-prozentigem Alkohol bei 10—12-stündigem Stehen ein grüner, fadenförmiger Niederschlag.

Quecksilber, Blei, Silber, Chrom, Nickel, Kobalt und Erdalkalien geben in verdünnter Lösung keine ähnliche Färbung, nur das Kupfer stört die Reaktion und muss zuvor durch Behandlung der angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Die Intensität der grünen Färbung entspricht in den Grenzen von 1 : 1000 bis 1 : 1000000 dem vorhandenen Eisen, so dass sich die Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens benutzen lässt.

W. Mc. Kim Marriott und C. G. L. Wolf¹⁾ schlagen zur Bestimmung kleiner Eisenmengen eine Abänderung des Rhodanverfahrens vor, dessen Genauigkeit durch die Verwendung von Azeton als Lösungsmittel wesentlich gesteigert wird. Über die Empfindlichkeit der Rhodanreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln machen die Verfasser die folgenden Angaben. In einer wässrigen Lösung, die in 50 *cc* 0,25 *g* Rhodanammonium enthält, zeigt sich erst bei Gegenwart von 0,0001 *g* Fe eine schwache Rosafärbung. Mit Äther gibt sich 0,000001 *g* Fe zu erkennen, wenn 10 *cc* Wasser, in welchen diese Eisenmenge neben 0,25 *g* Rhodanammonium enthalten ist, mit 40 *cc* Äther geschüttelt werden. 0,0000005 *g* Fe lassen sich noch leicht nachweisen, wenn 25 *cc* der sauren, Rhodanammonium enthaltenden Lösung mit 40 *cc* Azeton verdünnt werden. Vorhandene Phosphate können durch Vermehrung der Salzsäure beim Ansäuern der Lösungen vollkommen unschädlich gemacht werden.

Die bekannte Farbenreaktion, die Salizylsäure mit Eisenchlorid gibt, zeigt eine Änderung, wenn man eine Auflösung von Salizylsäure in Essigsäure benutzt und die Reaktion bei Gegenwart von Natriumazetat

1) Journ. of Biol. Chem. **1**, 451; durch Chem. Zentralblatt **77**, II, 460.

ausführt. Unter diesen Bedingungen entsteht eine tief rote Färbung, die sich nach A. W. Gregory ¹⁾ zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen in Kupferlegierungen eignet. Die störende Wirkung der blauen Kupfersalze lässt sich durch Zufügen einer verdünnten Cyanalkaliumlösung aufheben. Zink und Antimon stören die Reaktion nicht, vorhandenes Blei muss dagegen als Sulfat entfernt werden.

Über eine neue Eisenreaktion berichtet O. Lutz ²⁾. Protokatechusäure erzeugt in nicht zu sauren Ferrilösungen bläulich-grüne, in schwach alkalischen Lösungen rote Färbungen; als Zwischenfarbe lässt sich Indigoblau beobachten. Bei Überschuss von Wasserstoff- oder Hydroxylionen verblassen die Lösungen, die frühere Farbe tritt aber bei entsprechendem Neutralisieren wieder auf. Ferroionen geben mit dem Reagens keine Färbung, bei Zufügen von Hydroxylionen erhält man jedoch die gleiche charakteristische rote Farbe wie bei Oxydsalzen; auch hier stört ein Überschuss von Hydroxylionen. Ferriionen lassen sich in neutraler oder schwach saurer Lösung noch in einer Verdünnung von 1 : 4200000 erkennen, in alkalischer Lösung in einer Verdünnung von 1 : 10000000. Die Protokatechusäure gehört somit zu den empfindlichsten Reagenzien auf Eisen. Um stets die maximale Empfindlichkeit der Reaktion zu erreichen, empfiehlt es sich, statt Alkali Natriumkarbonat zu verwenden, da auch ein grosser Überschuss desselben die Rotfärbung nicht beeinträchtigt.

Bei Ausführung der Reaktion verfährt man also derart, dass man die zu prüfende saure Lösung mit einigen Tropfen Protokatechusäurelösung und dann mit einer etwa normalen Natriumkarbonatlösung im Überschusse versetzt. Eine mehr oder minder intensive Rotfärbung zeigt die Gegenwart von Eisen an. Vorhandene Schwermetalle fallen als Karbonate aus und stören nicht, wenn der Niederschlag nicht oder wenig gefärbt ist; ist er stark gefärbt, so filtriert man ab und beobachtet die Rotfärbung im Filtrat. Die Gegenwart verschiedener Stoffe, die das Eintreten anderer Eisenreaktionen hindern, ist auf die Protokatechusäure-Eisenreaktion in alkalischer Lösung ohne ersichtliche Wirkung.

Uranylverbindungen geben mit Protokatechusäure und Natriumkarbonat eine bräunlichgelbe bis rotbraune Färbung, Cerisalze in verdünnten Lösungen eine verblassende, schmutzig violette Färbung und Titanverbindungen eine beständige und charakteristische orange gelbe Färbung.

¹⁾ Proceedings of the Chem. Soc. **23**, 306.

²⁾ Chemiker-Zeitung **31**; vom Verfasser eingesandt.