

Die Rheniumbestimmung in Molybdänverbindungen haben B. S. CYVINA und N. K. DAVIDOVIČ¹ überarbeitet. Durch Zusatz von Bariumchlorid zum Filtrat nach der Abtrennung des Calciummolybdats mit einem Überschuß an Calciumoxid kann eine noch vollständigere Entfernung des Molybdäns und etwaigen Wolframs zusammen mit dem Bariumsulfat erreicht werden. Man erreicht so weiter eine Abtrennung des Rheniums von Cd, Bi, Sb, Hg, Se, Te und As, die die Rheniumbestimmung nach dem Thioharnstoffverfahren stören. Im übrigen erlaubt die vorgeschlagene Vorbereitung die Molybdänbestimmung sowohl nach dem Rhodanid- als auch nach dem Thioharnstoffverfahren. — Für Gehalte von 0,001–0,1% Re wird das von den Verff. abgeänderte *Thioharnstoffverfahren* empfohlen. Das Probegut (bei < 0,005% Re 3 g, bis 0,05% Re 2 g, darüber 1 g) wird mit 3–4 g CaO 2 Std in der Muffel bei 650–700° C aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird mit 150 ml heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung wird auf 100 ml unter Kochen eingengt. Man filtriert vom Rückstand (Absaugen), wäscht mit heißem Wasser, setzt dem Filtrat 5 ml 10%ige Bariumchloridlösung zu und engt auf 80 ml, bei Re-Gehalten unter 0,01% auf 35–40 ml, ein. Von der Fällung filtriert man durch ein dichtes Filter in einen 50 ml-Meßkolben ab, wäscht mit heißem Wasser und füllt auf (Punkt 1). 10 ml dieser Lösung werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml Salzsäure (D 1,19), 2,5 ml 10%iger Thioharnstofflösung und 1 ml 20%iger Zinn(II)-chloridlösung versetzt und aufgefüllt. Nach 30 min erfolgt die Extinktionsmessung mit einem violetten Filter. Für Re-Gehalte zwischen 5 und 50 µg werden 5 cm-Küvetten, bis 200 µg 2 cm-Küvetten benutzt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung, die alle Reagentien außer Rhenium enthält. — *Rhodanidverfahren* (für Gehalte von 0,001–0,001% Re). 2 g Probegut werden bis Punkt 1 wie oben behandelt. Dann nimmt man 25 ml ab, engt auf 7–8 ml ein, überführt in einen 25 ml-Meßkolben, setzt 10 ml Salzsäure (D 1,19) zu, verdünnt mit Wasser auf 20 ml, gibt nach Abkühlung 1 ml Eisenchloridlösung (10 mg Fe), 2 ml 20%ige Ammoniumthiocyanatlösung und 1 ml 35%ige Zinn(II)-chloridlösung unter jeweiligem Vermischen zu und füllt auf. Nach 30 min mißt man die Extinktion in 5 cm-Küvetten mit violettem Lichtfilter gegen eine Vergleichslösung. Die Rheniumbestimmung nach beiden Verfahren ist noch möglich, wenn bis zu 50 µg Mo nicht abgeschieden wurden. Beim Rhodanidverfahren stören bereits 2 µg W (zu hohe Werte); beim Thioharnstoffverfahren stören dagegen selbst 100 µg W nicht.

¹ Zavodskaja Laborat. 26, 930–932 (1960) [Russisch]. Forsch.- u. Projekt.-Inst. d. Industrie d. Seltenen Metalle (UdSSR). S. ECKHARD

Palladium in Produkten der Nickelgewinnung bestimmen S. E. KREIMER, L. P. BUTYLKIN und A. V. STOGOVA¹ mit Hilfe einer Austauschreaktion, in deren Verlauf der Palladium-dimethylglyoximkomplex mit Diantipyrinylmethan (I) und Kaliumjodid zu dem Komplex $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2 \cdot H_2[PdJ_4]$ umgesetzt wird. 0,5 g der Probe (0,01–0,05% Pd, ≤ 45% Ni, ≤ 20% Cu, ≤ 5% Fe) werden in 30 ml Königswasser gelöst, bis zur Trockne eingengt, zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und bis zu feuchtem Rückstand eingengt. Dieser wird in Wasser gelöst (ein etwa verbleibender Rückstand wird durch eine Kaliumpyrosulfatschmelze in Lösung gebracht) und auf etwa 100 ml eingengt. Man überführt die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter, versetzt mit 3 ml konz. Salzsäure und 10 ml einer 10%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Äthanol und schüttelt einmal mit 10 ml und einmal mit 5 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden 2–3 mal mit 25 ml 0,2 n Salzsäure gewaschen und mit 10 ml einer 40%igen Kaliumjodidlösung sowie 20 ml einer 2%igen Lösung von I in 0,5 n Salzsäure geschüttelt. Die Chloroformphase wird abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit 2 ml Chloroform

nachextrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und auf 25 ml mit Chloroform aufgefüllt. Der Gehalt der roten Lösung an Palladium wird bei 450 nm (Blaufilter) photometrisch an Hand einer Eichkurve ermittelt. — Bei weniger als 0,01% Pd und größeren Eisengehalten wird nach folgender Vorschrift verfahren: Die Probe wird in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedunstet und auf Zusatz von 10–20 ml Schwefelsäure (1:1) bis zum Auftreten von SO₃-Nebeln erhitzt. Dann wird mit Wasser aufgenommen (wobei ein etwa vorhandener Rückstand durch Kaliumpyrosulfatschmelze in Lösung gebracht wird) und mit 19 ml Schwefelsäure (1:1) auf je 100 ml Lösung versetzt. Man erhitzt zum Sieden und fällt das anwesende Kupfer durch Zugabe von 20%iger Natriumthiosulfatlösung. (Ist kein Kupfer zugegen, so versetzt man zuvor mit etwas Kupfersulfat.) Der Kupfer und Palladium enthaltende Niederschlag wird abfiltriert und gegläht. Der ausgeglähte Rückstand, welcher Palladium in Form seines Oxides enthält, wird mit Ameisensäure aufgenommen und zur Trockne eingedunstet. Dann versetzt man mit Königswasser, engt zur Feuchte ein, nimmt mit Wasser auf und verfährt weiter wie oben angegeben. — Als Variante verwenden Verf. statt I und KJ auch Nitroso-R-Salz zur Bildung eines gefärbten Palladiumkomplexes, indem sie die Dimethylglyoxim-Chloroformlösung des Metalles zur Trockne einengen und mit Königswasser zur Zerstörung des Oxims behandeln. Der Rückstand wird mit 10 ml konz. Salzsäure aufgenommen und zur Feuchte eingedunstet. Die Chloride werden unter Erwärmen in Wasser gelöst, mit 10 ml einer 0,1%igen Lösung von Nitroso-R-Salz versetzt, erwärmt und nach Erkalten auf 100 ml aufgefüllt. Die rote Lösung wird dann mit Grünfilter photometriert und aus der gemessenen Extinktion der Gehalt an Palladium an Hand einer Eichkurve ermittelt.

¹ Ž. anal. Chim. **15**, 467–471 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kombinat „Severonikel“ (UdSSR).
H. WUNDERLICH

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Ausnützung der Radioisotope in der Arzneimittelkontrolle empfehlen J. MAJER, M. ŠARŠŮNOVÁ und J. TÖLGYESSY¹. Kaliumsalze können durch Messung des ⁴⁰K, dessen konstanter Gehalt in allen Kaliumverbindungen nachgewiesen ist, rasch und sicher bestimmt werden (Tabelle im Original). Andere Autoren (Zitate im Original) hatten künstliche Radioisotope in Form von Reagentien für die Analyse eingesetzt. In Anlehnung an diese Versuche führten Verf. radiometrische Titrationen mit ²⁰⁴Tl₂SO₄-Lösungen durch, mit denen der Jodgehalt von Lugol'scher Lösung und anderen jodhaltigen Präparaten ermittelt werden konnte. In anderen Versuchsreihen bestimmten sie z.B. den Schwefelgehalt von Salben, die mit ³⁵S markiert waren; nach dessen Oxydation zu Sulfation wurde mit Bariumsalz gefällt. — Die Arbeit enthält Meßkurven und Tabellen mit Analysenwerten, ist jedoch ohne experimentelle Angaben.

¹ Schweiz. Apotheker-Ztg. **98**, 631–637 (1960). Pharmaz. Fakultät, Bratislava (ÖSSR).
K. SÖLLNER

Um in ätherischen Ölen n-Alkohole von C₄–C₁₂ sowie Menthol, Geraniol oder Citronellol nachweisen zu können, werden diese nach R. POHLOUDEK-FABINI und T. BEYRICH¹ als Azobenzolcarbonsäureester-(4) auf paraffinimprägniertem Papier getrennt. — *Arbeitsweise*. 5 mMol Alkohol werden mit 7,25 mMol Azobenzolcarbonsäurechlorid-(4) in 20–50 ml trockenem Benzol gelöst. Nach Zusatz von 15 mMol Pyridin wird 2 Std am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Stehen über Nacht wird die Mischung in einen Scheidetrichter übergeführt, mit Benzol nachgespült und mit Wasser, dann mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser