

Pb, Cr) stören die Oxydation des Mangans nicht. Nach der Oxydation fügt man der Lösung einen Überschuß an Trilon A (Dinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure) zu, wodurch alle Metalle außer Mangan in beständige Komplexe übergeführt werden, die aus Jodkalium in schwach saurer Lösung kein Jod freimachen. Man versetzt also mit einem großen Überschuß an Kaliumjodid, bringt mit konz. Essigsäure auf etwa  $p_H$  4 (nicht stärker sauer, um die Zersetzung der Metall-Trilonkomplexe zu vermeiden) und titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung in Gegenwart von Stärkelösung. Man kann auf diese Art 2–50 mg Mn auf einige Zehntel Prozente genau auch neben dem 100fachen Eisenüberschuß und neben beträchtlichen Mengen der anderen oben genannten Metalle bestimmen. — In Abwesenheit von gefärbten Kationen kann die Manganbestimmung auch colorimetrisch durchgeführt werden<sup>1</sup>.

H. KURTENACKER.

**Die colorimetrische Kobaltbestimmung mit Natriumdiäthylthiocarbaminat (Cupral)** empfehlen R. PRIBIL, J. JENÍK und M. KOBROVÁ<sup>2</sup>. Das Reagens bildet bekanntlich mit Kupfer ein innerkomplexes Salz, das zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers Verwendung findet. Kobalt bildet mit Cupral eine voluminöse, in Wasser kaum, in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe lösliche Verbindung, deren Lichtabsorption ein scharfes Maximum bei 410  $m\mu$ , ein schwächeres Maximum bei 650  $m\mu$  zeigt. Man mißt bei 410  $m\mu$ . Störungen der Bestimmung durch  $Fe^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Ti^{IV}$  können durch geeignete Komplexbildner, am besten durch Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (Tiron) beseitigt werden. Kobalt läßt sich auf diese Art z. B. neben der 1000fachen Menge Eisen(III) bestimmen. Die Störung durch  $Mn^{II}$  kann durch Na-pyrophosphat nur unvollständig beseitigt werden. Ein Rest der braunen Manganverbindung tritt in das organische Lösungsmittel über. Die Verbindung zersetzt und entfärbt sich aber nach kurzem Erhitzen auf 60° C, ohne daß die Farbe der Kobaltverbindung dabei eine Änderung erfährt. Kupfer-, Nickel- und Uranyl-Ion gehen mit dem Kobalt in die organische Phase, können aber daraus durch Schütteln mit KCN-haltigem Wasser entfernt werden. Bedeutend besser ist es aber, diese Metalle aus ihren gefärbten Komplexen durch Quecksilber(II) zu verdrängen, das einen ungefärbten Komplex bildet. Auch Wismut, Eisen und Mangan können aus ihren Komplexen durch Quecksilber(II)-salz verdrängt werden. Mo, V, W geben keine Komplexe. *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 100 ml einer Lösung, die 20–200  $\mu g$  Co enthält, mit einigen Tropfen Ammoniak und 2 ml 2%iger wäßriger Cuprallösung und extrahiert 2mal (15 ml und 10 ml) mit Essigsäureäthylester. Die vereinigten Auszüge werden 2mal mit Wasser gewaschen, mit absolutem Alkohol auf 25 ml aufgefüllt und photometriert. — *Kobaltbestimmung im Schnelldrehstahl.* 0,5 g der Probe werden in der Hitze in Salzsäure unter Zugabe einer kleinen Menge von Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird in heißem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Wasser im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Je nach Kobaltgehalt werden 2 bis 5 ml in einen Scheidetrichter gebracht und mit 4 ml 2%iger Tironlösung und 1 ml 12%iger Pyrophosphatlösung versetzt. Man macht mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch und fügt 3 ml 5%ige Cuprallösung hinzu. Nach Waschen der Wände mit Wasser, das einige Tropfen Alkohol enthält, wird mit 25 ml Essigsäureäthylester gut durchgeschüttelt, die organische Phase erst mit wenig Wasser, dann mit Wasser, das 1,5 ml 2,5%iger Sublimatlösung enthält, gewaschen. Nach Abtrennung wird die Äthylacetatphase mit Alkohol auf 25 ml aufgefüllt und photometriert. — Die Methode eignet sich auch zur Untersuchung von *Mineralien*, *Konzentraten* und ähnlichem.

H. KURTENACKER.

<sup>1</sup> JAFFE, E.: Ann. Chimica (Rom) **41**, 397 (1951).

<sup>2</sup> Chem. Listy **46**, 603 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.