

Uranbestimmung in Gesteinsproben.

Die Gesteine wurden in einer Soda-Salpeter-Schmelze aufgeschlossen und in verdünnter HNO_3 aufgenommen.

I. 2,00 g Gestein \rightarrow 250 cm^3 2-n. HNO_3 -Lösung.

Das Chromatogramm ergab 10,91 γ U in 0,008 cm^3 der Lösung, d. i. 17,05%.

Die Bestimmung nach *R. Rasin-Streden*¹⁾ ergab $16,3 \pm 0,3\%$ U.

II. 0,850 g Gestein \rightarrow 100 cm^3 2-n. HNO_3 -Lösung.

Das Chromatogramm ergab 6,88 γ U in 0,02 cm^3 der Lösung, d. i. 4,04% U.

Die Bestimmung nach *R. Rasin-Streden* ergab $3,79 \pm 0,3\%$ U.

Ein qualitativer Nachweis von Uran in Gesteinen lässt sich sodann in 40–50 Min. Arbeitszeit durch Chromatographie auf einem Rundfilter in folgender Weise erbringen. Auf einem 15-cm-Rundfilter wird ein Kreis von 4 cm Durchmesser aufgezeichnet. Auf 4 Punkten des Kreises werden einzeln die Kontrollen von Fe^{3+} , Cu^{2+} , Uran und die zu untersuchende — z. B. das Gemisch der 3 Ionen enthaltende — Probe sowie auf jedem Punkt Na_2CO_3 -Lösung aufgetragen.

Durch ein kleines Loch im Zentrum des Rundfilters wird alsdann als Sauger für das Lösungsmittel ein zusammengerolltes Filterpapier gesteckt.

Das Lösungsmittel, dessen Zusammensetzung die gleiche ist wie bei dem quantitativen Versuch, befindet sich in einer 13-cm-Glasschale, auf welche das Rundfilter gelegt wird. Man stellt die Schale in eine grössere Petrischale. Nach 30–40 Min. — je nach der Temperatur — hat das Lösungsmittel den Aussenrand des Filters erreicht. Man trocknet nunmehr und besprüht mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung. Die Ionen-Flecken sind scharf getrennt sichtbar.

Zusammenfassung.

Es wird eine quantitative und qualitative papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Uran in Gesteinen beschrieben.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

144. Über papierchromatographische Metallionen-Trennungen.

Semiquantitative Bestimmung von Kupfer, Silber
und Quecksilber

von A. Weiss und S. Fallab.

(27. IV. 54.)

Im folgenden berichten wir über papierchromatische Versuche mit Kationen der H_2S - und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe, die wir im Hinblick auf einen einfachen, systematisch verwertbaren Analysengang unternommen haben.

Als Sprühreagens verwendeten wir zuerst die für den Nachweis der Erdalkali- und Alkaliionen früher benutzte Violursäure²⁾. Da aber hierbei infolge der geringen Stärke dieser Säure nur die Metallacetate

¹⁾ Anal. chim. Acta **4**, 94 (1950).

²⁾ H. Erlenmeyer, H. von Hahn & E. Sorkin, Helv. **34**, 1419 (1951).

für die Chromatographie verwendet werden können, ist dieses Reagens in dem uns interessierenden analytischen Bereich nicht sehr gut verwendbar.

Bei der Suche nach einem anderen, vielseitigen Reagens, das charakteristische Salze auch mit Metallhalogeniden bzw. Nitraten ergibt, fanden wir, dass der Blütenfarbstoff Quercetin für solche Analysen sehr geeignet ist¹⁾.

Quercetin gibt mit den meisten Metallionen gelbe, grüne oder braune Salze, die bei der Betrachtung im UV.-Licht starke, sehr unterschiedliche Fluoreszenzfarben zeigen. Nachträgliches Besprühen mit konz. NH_3 -Lösung führt in vielen Fällen zu Farbvertiefung oder Farbänderung (Tab. 1).

Durch geeignete Wahl des Entwicklungsmittels lässt sich eine Reihe von interessanten Trennungen ausführen. Z. B. konnten wir mit Alkohol-4-n. HCl (60:40) Al^{+3} und Sn^{+2} und mit Alkohol-4-n. HCl (50:50) Bi^{+2} und Sb^{+2} trennen.

Bei Verwendung von Alkohol-1-n. HNO_3 (50:50, mit Benzol gesättigt) gelang die Trennung von Ag^+ , Hg^{+2} und Cu^{+2} , die wir entsprechend der früher beschriebenen Methode²⁾ zur semiquantitativen Bestimmung der drei Metalle ausgearbeitet haben (Fig. 1).

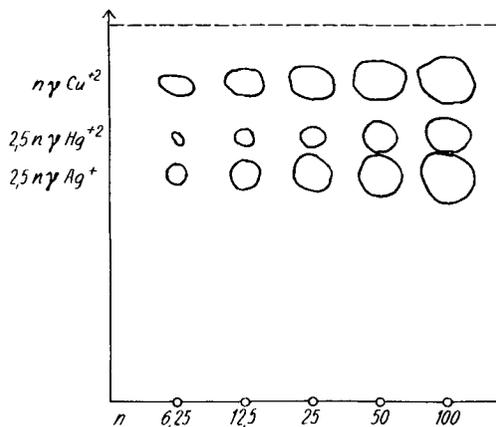


Fig. 1.

Die Bewertung erfolgt durch direkten Vergleich eines durch eine unbekannte Menge verursachten Fleckens mit den Flecken einer Eichreihe, die durch Auftragen der drei Metallionen in steigenden, sich um einen Faktor 2 unterscheidenden Mengen erhalten wird. Die Methode gestattet die gleichzeitige Bestimmung von Ag^+ , Hg^{+2} (10 γ –250 γ) und Cu^{+2} (5 γ –100 γ) mit einer Genauigkeit von ± 20 bis $\pm 30\%$.

¹⁾ E. A. Kocsis, Mikrochemie **25**, 13 (1938).

²⁾ A. Weiss, S. Fallab & H. Erlenmeyer, Helv. **35**, 1588 (1952).

Experimenteller Teil.

Qualitativer Nachweis von Metallionen mit Quercetin. (Tab. 1). Es wurden je 0,05 cm³ der Lösungen einer Verdünnungsreihe auf *Whatman*-Paper Nr. 1 aufgetragen, mit 2-n. HNO₃ (* mit 2-n. HCl) besprüht, bei 60° getrocknet, mit 0,2-proz. alkoholischer Quercetin-Lösung besprüht, getrocknet und hierauf mit konz. NH₃ besprüht. Unter Erfassungsgrenze ist die Menge in γ Metallionen angegeben, die noch einen gut sichtbaren Farbfleck ergibt.

Tabelle 1.

Erfassungsgrenze	Quercetin		Quercetin + NH ₃	
	Tageslicht	UV.	Tageslicht	UV.
*6 K ⁺	—	hellgelb	—	—
*12,5 Na ⁺	—	blassgelb	—	—
*6 Mg ⁺²	—	gelbgrün	gelb	—
25 Ca ⁺²	—	gelbgrün	hellbraun	dunkelgrau
100 Sr ⁺²	—	blassgelb	gelb	—
*100 Ba ⁺²	—	gelbgrün	—	—
2,5 Al ⁺³	gelbgrün	grün	gelb	orange
*6 Ag ⁺	grau	grau	graubraun	dunkelviolet
*6 Hg ⁺²	—	—	grau	violet
6 Pb ⁺²	—	—	orange	dunkelviolet
2,5 Sn ⁺²	gelbgrün	grün	gelborange	orange
6 Sn ⁺⁴	blassgelb	blassgrün	gelb	violet
12,5 Cd ⁺²	—	—	gelb	gelb
12,5 Zn ⁺²	—	graugrün	gelb	grün
32 Fe ⁺³	graugrün	dunkelviolet	braun	dunkelviolet
6 Mn ⁺²	—	blassgelb	braunviolet	dunkelviolet
6 Cr ⁺³	graugrün	grau	grau	grau
6 Ni ⁺²	—	—	gelb	dunkelviolet
6 Co ⁺²	—	graubraun	graubraun	dunkelviolet
9 Cu ⁺²	—	—	grau	violet
6 UO ₂ ⁺²	—	—	hellbraun	dunkelviolet
As ⁺³	—	—	—	—
6 Sb ⁺³	blassgelb	grün	gelbbraun	dunkelviolet
6 Bi ⁺³	—	—	gelbbraun	grauviolet

Semiquantitative Trennung von Kupfer, Silber und Quecksilber. *Versuchsanordnung*: Aufsteigende Chromatographie auf *Whatman*-Paper Nr. 1 in Glaskübeln 60 × 50 × 30 cm, die mit eingeschliffener Glasplatte bedeckt sind. Temperatur 18–21°.

Lösungen: Es werden auf einer Linie mit einer Mikropipette nebeneinander aufgetragen und anschließend durch Warmluft getrocknet:

1. Von einer zu untersuchenden Lösung eine im Eichbereich liegende Menge.

2. Auf 5 Flecken von den für das Eichchromatogramm benötigten Lösungen 15,6 γ , 31,25 γ , 62,5 γ , 125 γ und 250 γ Metallion Ag⁺ und Hg⁺² (Nitrate in 1-n. HNO₃-Lösung) und 6,2 γ , 12,5 γ , 25 γ , 50 γ und 100 γ Cu⁺².

Entwicklung: Als Entwickler verwendeten wir eine mit Benzol gesättigte Mischung von 50 Teilen Äthanol (96-proz.) und 50 Teilen 1-n. HNO₃. In einer separaten Schale wurde noch Benzol in den Kübel gestellt. Dauer 20 Std.

Nachweis: Nach dem Trocknen mit Heissluft bei 60° wird das Chromatogramm mit 0,2-proz. alkoholischer Quercetin-Lösung besprüht, wieder getrocknet und hierauf mit konz. NH₃-Lösung besprüht.

Tabelle 2.

Ion	Rf-Wert	Farbe	
		Tageslicht	UV.
Cu ⁺²	0,84	graubraun	dunkelviolet
Hg ⁺²	0,7	grau	dunkelviolet
Ag ⁺	0,6	schwarzbraun	dunkelviolet

Genauigkeit: Der grösste Fehler entsteht naturgemäss beim Auftragen der kleinen Mengen auf das Papier. Bei sorgfältigem Arbeiten mit einer zuverlässigen Mikropipette übersteigt der Fehler 20–30% nicht.

Wir danken Herrn Prof. *H. Erlenmeyer* für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

R. Albrecht, R. Baumgartner, V. Braschler, A. Jenny und *S. Schmidt* sind wir für die Mithilfe bei Vorversuchen zu Dank verpflichtet.

SUMMARY.

The possibilities of the use of violuric acid and quercetine for the identification of small quantities of metals after separation by paper chromatography have been studied. A method for the semi-quantitative determination of copper, silver and mercury is described.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

145. Die Tautomerie der α -Amino- und α -Oxy-pyrrole.

Untersuchungen in der Pyrrolreihe.

6. Mitteilung¹⁾

von **C. A. Grob** und **H. Utzinger**²⁾.

(27. IV. 54.)

Vor einiger Zeit berichteten wir über ein neues Verfahren zur Synthese von α -Aminopyrrolen durch alkali-katalysierten Ringchluss von substituierten Aminomethylen-bernsteinsäurenitrilen (II)³⁾. Letztere Verbindungen wurden durch Kondensation von Oxy-methylen-bernsteinsäurenitril (I) und einem primären Amin hergestellt. Für die auf diese Weise leicht erhältlichen Pyrrolbasen wurde die Formulierung als α -Aminopyrrole IV bevorzugt, obschon die Dihydro- α -iminopyrrol-Form III, über welche die Reaktion zweifellos verläuft, ebenfalls in Betracht gezogen werden muss. Diese Fragestellung ist umso berechtigter, als sich im Falle der analogen, tauto-

¹⁾ 5. Mitteilung: *C. A. Grob & K. Camenisch*, *Helv.* **36**, 49 (1953).

²⁾ Auszug aus der Dissertation *Hans Utzinger*, Basel 1950.

³⁾ *C. A. Grob & P. Ankli*, *Helv.* **33**, 274 (1950).