

Abb. 1. Titrationsgefäß nach Johnson

Basenmenge zu erhalten, wird der dazu benötigte Strom über ein Photometer reguliert, in das die Titrationszelle eingepaßt wird. Sobald die Extinktion (gemessen bei 560 nm) des Indicators abnimmt, wird entsprechend mehr Strom zur Basenerzeugung benötigt, so daß dieser Stromanstieg quantitativ ausgewertet werden kann.

Anal. Chem. **40**, 1579—1582 (1968). Dept. of Biochem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc. (USA). K. Henning

Eine Verbesserung des Erlenmeyer-Kolbens mit eingeschliffenen Stopfen für jodometrische Ganzflaschentitrationsen. E. J. Green und D. E. Carritt. Die Verf. haben, angeregt durch frühere Veröffentlichungen, festgestellt, daß bei der Titration von freigesetztem Jod Minderbefunde, auch bei Titration direkt in der Flasche und bei Trijodkomplexbildung durch Verdampfung in den freien Raum des Kolbens verursacht werden. Deshalb wurde ein Kolben konstruiert, dessen Stopfen soviel Flüssigkeit verdrängt, daß nach Abnehmen des Stopfens im selben Kolben titriert werden kann. Sie haben das Probegefäß auf folgende Weise verbessert: An Stelle des massiven Stopfens wird ein Schliffstopfen verwendet, an den ein Glasnippel angeschmolzen ist, der ca. 8 cm lang ist und ca. 3 cm über dem Kolbenboden endet. Dieser verlängerte Schliffstopfen verdrängt etwa 10 ml. Das Volumen des Kolbens ist gravimetrisch auf 0,01 % genau bestimmt worden. Das auf diese Weise ermittelte Volumen wird auf dem Kolben eingeritzt. Die Verf. empfehlen, um Verwechslungen der verschiedenen Kolben zu vermeiden, den Erlenmeyer-Kolben und den dazu gehörigen Glasstopfen mit der gleichen Nummer zu versehen.

Analyst **91**, 207—208 (1966). Dept. Geol. a. Geophysics, Mass. Inst. of Tech., Cambridge, Mass. (USA). P. H. Herzhoff

II. Anorganische Substanzen

Bestimmung von Spurenelementen durch Röntgenfluoreszenzanalyse mit Hilfe einer Lösungsmittelextraktion in dünnen Filmen. T. Kuroha und S. Shibuya. Diäthylthiocarbamidat-Lösung wird zur Probelösung hinzugefügt

und die Metalle werden aus einem Medium von pH 5,9 mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Eine definierte Menge Polystyrol wird zu diesem Extrakt gegeben, dann wird diese Lösung in infrarotem Licht getrocknet, um den Komplex auf einem Film zu fixieren. Die Röntgenfluoreszenzintensität wird gemessen und die Mengen der Bestandteile werden anhand von Eichkurven berechnet. Die Analysen wurden für 15 Elemente durchgeführt wie Sb, Sn, In, Ag, Pb, Bi, As, V, Se, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn. Die Nachweisgrenzen schwankten zwischen 1,3 µg für Sb und 0,06 µg bei Mn. Für Selen als inneren Standard schwankte der Variationskoeffizient zwischen 3—5%. Die Eichlinien waren für 0—25 µg linear. Japan Analyst **17**, 801—805 (1968) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Furukawa Electric, Centr. Res. Center, Shinagawa-ku, Tokio (Japan). R. H. Sterzel

Anorganische Polarographie in organischen Lösungsmitteln. IV. Polarographie von Metalloxinatkomplexen in verschiedenen Lösungsmitteln. R. M. Dagnall und S. K. Hasanuddin. Es wird das polarographische Verhalten von 24 mit Chloroform, Methyl-isobutylketon (MIBK) und Äthylacetat extrahierbaren Metalloxinaten in 0,1 M methanolischer Lösung von Lithiumchlorid (Leitelektrolyt) an der tropfenden Quecksilberelektrode untersucht. Die Eigenschaften der Quecksilberelektrode sind gegeben durch: $m = 2,264$ mg/sec, $t = 3,4$ sec, $h = 60$ cm; die Spannungssteigerungsgeschwindigkeit beträgt 0,005 V/sec. Bezugslektrode ist Bodenquecksilber. — 15 Metalloxinatkomplexe rufen Reduktionsstufen hervor. Die Halbstufenpotentiale der in den drei Extraktionsmitteln gelösten Oxinate sind in einer Tabelle wiedergegeben. Von den in chloroformhaltiger Lösung reduzierbaren acht Elementen werden Indium und Thallium in den anderen beiden Lösungsmitteln nicht reduziert. Von beiden Elementen läßt sich eine Eichgerade zwischen 1 und 100 ppm aufnehmen. Die Extraktion wird bei pH 4—9 vorgenommen. — Die Elemente Wismut, Molybdän und Uran lassen sich ebenfalls im Konzentrationsbereich von 1—100 ppm bestimmen, wenn MIBK als Extraktionsmittel benutzt wird. Die für die Extraktion günstigen pH-Bereiche liegen für Wismut, Molybdän(VI) und Uran(VI) zwischen 4—9, 1—5 und 5 bis 9. — Äthylacetat weist gegenüber den anderen beiden Lösungsmitteln keine besonderen Vorteile auf.

Talanta **15**, 1025—1029 (1968). Chem. Dept., Imperial College, London, S.W. 7 (England). H. Monien

Tritiumanreicherung durch Gas-Chromatographie; Technik einer empfindlichen Analyse. J. E. Hoy. Wasserstoffisotope lassen sich in chromatographischen Säulen, gefüllt mit Palladiumkohle, trennen. Auf dieser Grundlage wird ein Gerät zur Anreicherung von Tritium beschrieben, das bis 3 Atome Tritium in 10^{18} Atomen Protium erfaßt; die Technik ist für Tritium spezifisch und wird durch Spuren anderer Radioisotope nicht gestört. Die Trennung dauert 3,5 h; am Schluß dauert die Zählzeit 30 min für einen Nachweis in der Größenordnung $1:10^{17}$; für kleinere Konzentrationen muß die Zeit entsprechend verlängert werden. Im T:H-Bereich $4:10^{14}$ bis $5:10^{17}$ beträgt die Ausbeute $62 \pm 6,3\%$. Wasserproben des Atlantischen Ozeans und des Savannah River weisen ein T:H-Verhältnis von 2,0 bzw. $1,3:10^{17}$ auf. — Eine 40 ml-Wasserprobe wird bei 650°C auf Magnesiumspäne gebracht, und der entstehende Wasserstoff wird auf einer evakuierten Palladiumsäule absorbiert. Es wird kein Schleppegas verwendet; durch den Anfangsdruck und durch zonen-

förmige Beheizung der Säule wird ein genügender Fluß gewährleistet. Tritium hat den höchsten Partialdruck und diffundiert rascher als Deuterium und Protium. Eine Spitzenfraktion von 500 ml wird in einer Kammer von 2,6 l Inhalt abgefangen und ausgezählt. Von einer peinlichen Regeneration des Systems und vom totalen Sauerstoffausschluß hängt der Erfolg der Messung ab. Die Säulentemperatur (Bereich 20–40°C) ist für die Ausbeute an Tritium nicht kritisch, ebenso wenig die Geschwindigkeit der Probenzugabe, wohl aber die Probengröße.

Science **161**, 464–465 (1968). Savannah River Lab., E. I. du Pont de Nemours and Co., Aiken S. C. 29801 (USA).

B. R. Glutz

Coulometrische Bestimmung von Wasser in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, Peroxyessigsäure und Diacetylperoxid.

G. F. Ničugovskij, E. V. Vinogradova und A. P. Zozutja. Durch coulometrische Titration mit elektrogeneriertem Jod läßt sich in einer vorbereiteten Karl Fischer-Lösung Wasser in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, Peroxyessigsäure und Diacetylperoxid mit biamprometrischer Endpunktsindikation bestimmen. Zur Überprüfung der Stromstärke genügt für eine ausreichend genaue Messung ein einfaches Milliampereometer. Die biamprometrische Endpunktsindikation wird mit zwei bei 20–40 mV polarisierten Platinelektroden von je 1 cm² durchgeführt. Das Verhältnis der Komponenten SO₂ in Pyridin und J₂ in Methanol im Karl Fischer-Reagens muß entsprechend dem SO₂-Verbrauch durch Wasserstoffperoxid und Peroxyessigsäure berechnet werden. — *Arbeitsweise.* Zur Titration werden die Komponenten und 100 bis 150 ml Methanol in die Zelle gebracht. Der Überschuß an Jod wird durch vorsichtige Zugabe von wasserhaltigem Methanol unter intensivem Rühren bis zur Nullanzeige des Indicatorstromes beseitigt. Dann wird an der Platinanode bei 10–40 mA/cm² ein geringer Jodüberschuß entwickelt, mit einer Pipette oder Injektionsspritze rasch die zu untersuchende Probe zugegeben und der Generatorstrom angelegt. Die Titration wird durchgeführt, bis der Indicatorstrom den gleichen Wert erreicht hat wie vor Zugabe der Probe. Aus der Elektrolysezeit, Stromstärke und Einwaage der Probe kann der Wassergehalt bestimmt werden. Genauigkeit der Bestimmung 2–5%. Bei Anwesenheit von Diacetylperoxid wird der Strom gegen die Zeit graphisch aufgetragen und so die Störung rechnerisch ermittelt.

Ž. Prikl. Chim. **40**, 2536–2539 (1967) [Russisch]. Staatl. Inst. f. Angewandte Chemie, Moskau (UdSSR). H. Berge

Trennung von Li⁺, Na⁺ und K⁺ durch Ionenaustausch-Chromatographie in gemischten Lösungsmitteln.

C. V. Krishnan, C. Venkateswarlu und V. T. Athavale. Als Elutionsmittel werden Mischungen von Methanol, Äthanol, Aceton, n-Propanol und Isopropanol mit Salzsäure untersucht. Als Austauscher wurde der stark saure Amberlite CG 120, Typ 1, 100–200 mesh, in der H-Form verwendet. Eine optimale Trennung mit minimalem Lösungsmittelverbrauch wird für die drei Alkaliionen mit einer 30%igen Isopropanollösung in 0,14 N Salzsäure erreicht. Bei Verwendung von 12 g Austauscher in einer 1,1 · 30-cm Säule, einer Aufgabe von je 10 mg Li⁺, Na⁺ und K⁺ sowie Verwendung des obigen Elutionsgemisches erscheint im Ausfluß die Li⁺-Fraktion zwischen 450 und 650 ml, die Na⁺-Fraktion zwischen 1000 und 1500 ml und die K⁺-Fraktion zwischen 2400 und 3100 ml. Indian J. Appl. Chem. **31**, 21–26 (1968). Anal. Div. Atom. Energy. Estb. Trombay, Bombay (India). K. Bunzl

Zusammensetzung und analytische Anwendung von NaMe(UO₂)₃(CH₃COO)₉ · aq (Me = Mg, Zn, Ni) zur Bestimmung von Natrium. R. G. Monk. Die drei Tripelacetate NaMg(UO₂)₃(CH₃COO)₉ · 6 H₂O (I), NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ · 6 H₂O (II) und NaNi(UO₂)₃(CH₃COO)₉ · 6 H₂O (III) wurden durch Fällung hergestellt, mit 95%igem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Alle drei Verbindungen erwiesen sich als Hexahydrate (Abweichung: 6 ± 0,1). Die Vollständigkeit der Fällung hängt vom Reagenzienüberschuß ab, positive Na-Fehler sind möglich. I ist unlöslicher als II und daher zur Na-Bestimmung besser geeignet. Genauere Angaben über Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit, genaue Löslichkeiten, Fehlergrenzen etc. fehlen. Talanta **15**, 1259–1265 (1968). Atomic Weapons Res. Establ., U.K.A.E.A., Aldermaston, Berkshire (U.K.). C. Keller

Indirekte Bestimmung von Natrium und Kalium in Gemischen durch Extraktion ihrer Dipikrylamine in Nitrobenzol.

M. Kyrš, M. Pivoňková und P. Selucký. Das Verfahren umfaßt die Extraktion mit Nitrobenzol aus alkalischer Lösung (pH > 8), wobei das Verteilungsverhältnis für Kalium das für Natrium um den Faktor 100 übersteigt. Als Reagens dient Calciumdipikrylaminat (aus wäßrigem Calciumhydroxid und überschüssigem Dipikrylamin hergestellt). Das Dipikrylaminat in der wäßrigen Phase wird colorimetrisch mit einem FEK-M-Colorimeter (Blaufilter, λ_{max} = 460 nm, 2 cm-Glasküvetten) gemessen. Der Extinktionskoeffizient beträgt 2,3 · 10⁴ Mol · cm⁻¹ und wird durch die Gegenwart anderer Kationen wie Fe, Ca, Mg nicht beeinflusst; höchstens Cs und Rb stören etwas. Lambert-Beers Gesetz wird im Konzentrationsbereich 10⁻⁶ bis 2 · 10⁻⁵ N Dipikrylaminat befolgt. Bei Verwendung von Lithiumdipikrylaminat anstelle der Calciumverbindung erhält man noch bessere Kalibrierungskurven, die Toleranz für fremde Kationen ist aber geringer. Anal. Chim. Acta **43**, 132–134 (1968). Nucl. Res. Inst. Řež bei Prag (ČSSR). L. Johannsen

Möglichkeiten der Bestimmung des Isotopeneffektes von ⁴⁰K mit radiometrischen Methoden.

M. Zaduban und H. O. Seidel. Abweichungen vom normalen Isotopenverhältnis für Kalium können grundsätzlich durch Messung der Kernstrahlung des instabilen Isotops ⁴⁰K bestimmt werden. Falls es zu keiner Verschiebung des Verhältnisses gekommen ist, gibt eine bestimmte Menge Kalium bei konstanter Zählordnung und gleichem Flächengewicht der Probe eine bestimmte Zählrate. Hat eine Veränderung des Verhältnisses stattgefunden, mißt man bei gleichem Gesamtkaliumgehalt der Probe geringere oder höhere Zählraten. Die kleinste meßbare Kaliummenge und die kleinste meßbare Abweichung von der Sollzählrate sind durch die Zählstatistik gegeben. Die Autoren eichen drei verschiedene Detektoranordnungen und diskutieren mögliche Fehlerquellen bei der ⁴⁰K-Bestimmung.

Mikrochim. Acta **1968**, 689–704. Radiobiolog. Lab., Lehrst. f. Biol., Naturwiss. Fak. d. Šafarik-Univ., Košice (ČSSR).

R. Winkler

Analytische Verwendung von Thiocyanowismutaten. IV.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Caesium in Form des Cs₂Na[Bi(SCN)₆]. A. Cygański. In Fortführung früherer [Cygański, A.: Roczniki Chem. **39**, 1735 (1965); **40**, 97 (1966)] Untersuchungen über die analytische Verwendung von Thiocyanowismutaten beschreibt Verf. die gewichts-

analytische Bestimmung von Caesium in der Form des $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ nach der Fällung mit $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$. Das Verfahren eignet sich zur Cs-Bestimmung auch in der Gegenwart von K^+ - bzw. NH_4^+ -Ionen (bis zur Konzentration von 8 Mol/l im letzterwähnten Fall), wobei die Anionen CO_3^{2-} - bzw. NO_3^- ebenfalls nicht stören. Da das gewünschte Fällungsgut einerseits der Hydrolyse und im stark sauren Medium auch der Umwandlung zu $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$ unterliegt, andererseits dann eine verhältnismäßig hohe Löslichkeit aufweist (8,80 g in 100 ml einer Mischlösung der 2 M $\text{NH}_4\text{SCN} + 0,25$ M Salpetersäure), muß die eigentliche Fällung aus höchstmöglich konzentrierter zu analysierender Probe unter Verwendung des mit $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ gesätt. Fällungsreagenses vorgenommen und der erhaltene Niederschlag am Filter mit einer $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ gesätt. Waschlösung gewaschen werden. Enthält das Reaktionsmedium weniger als 0,5 Mol Fällungsreagens/l, entsteht statt des erwünschten klar rotgefärbten Hexathiocyanowismutates das gelbgefärbte Tetrathiocyanowismutat bzw. das Gemisch beider Körper als ein für die anschließende Bestimmung ungeeignetes Fällungsprodukt. Neben der Konzentration des Fällungsreagenses ist auch dessen zugefügte absolute Menge kritisch, so daß die Arbeitsvorschrift streng eingehalten werden muß, wenn zuverlässige Resultate erhalten werden sollten. Das beschriebene Verfahren ermöglicht den Gehalt der zu untersuchenden Probe an Caesium im Mengenbereich von 40–240 mg/ml auf $\pm 2\%$ relat. genau zu ermitteln. Es stören Rb^+ -, Cl^- - und SO_4^{2-} -Ionen.

Chem. Anal. (Warsaw) **12**, 1103–1106 (1967) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrkanzel für anorganische Chemie, Technische Hochschule, Łódź (Polen). M. Hřivnáč

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Caesium und Rubidium als Pikrate nach papier-chromatographischer Trennung. M. Hejtmánek und E. Hozmanová. Es wird eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Rubidium und Caesium in Gemischen und bei Gegenwart von anderen Alkalimetallen als Pikrate nach vorgehender papier-chromatographischer Trennung ausgearbeitet. Die Verf. berichten in ihrer Veröffentlichung eingehend über die Aufbereitung des zur Papier-Chromatographie benutzten Papiers, die Behandlung der Probelösung, die Entwicklung des Chromatogramms und die spektrophotometrische Bestimmung. Die Beleganalysen von Gemischen aus 5–50 μg Cs und Rb neben vergleichbaren Mengen Kalium bestätigten, daß die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der beschriebenen Methode in Hinblick auf die zu bestimmenden Mengen durchaus als befriedigend anzusehen ist. Die Trennung ist vollständig. Die Messungen werden in 1 cm-Küvetten bei einer Wellenlänge von 360 nm durchgeführt, als Vergleichslösung wird 0,01 N NaOH verwendet.

Mikrochim. Acta **1966**, 97–104. Abt. Instr. Anal., Chem.-tech. Hochschule, Prag (ČSSR). P. H. Herzhoff

Die Extraktion von Kupfer(II) aus HCl durch Lösungen von Tetra-n-hexylammoniumchlorid in Äthylendichlorid. H. M. N. H. Irving und A. H. Nabili. Verf. hatten in einer früheren Arbeit [Irving, H. M. N. H., u. A. H. Nabili: Anal. Chim. Acta **41**, 505 (1968)] gezeigt, daß Kupfer(I)-salze sehr gut aus chloridhaltigem Medium durch Tetra-n-Hexylammoniumchlorid in Äthylendichlorid extrahiert werden können. Die Extraktion von Kupfer(II)-salzen mit demselben Reagens ist jedoch sehr viel kleiner. Die Autoren änderten

sowohl die Konzentration der Chloridionen als auch die Konzentration des Tetra-n-hexylammoniumchlorids und die Konzentration des Kupfers im System und konnten durch diese Versuche die Wahrscheinlichkeit der Bildung von binuclearen Komplexen belegen. Die Autoren mutmaßen, daß nur die mononuclearen Komplexe extrahiert werden. Die Extraktion steigt zwar mit steigender Chloridkonzentration an, jedoch erreicht sie nicht 90%, bis die Chloridkonzentration 4 Mol übersteigt.

Anal. Chim. Acta **42**, 79–86 (1968). Dept. of Inorganic and Structural Chem., Univ. Leeds (England). G. Knerr

Neue Reagentien für die photometrische Kupferbestimmung. L. A. Ochanova, L. I. Bolsakova und S. B. Savvin. Es sind zwei Reihen von 2,7-Bisazoderivaten der Chromotropsäure synthetisiert und untersucht worden; eine Anleitung zur Synthese ist angegeben. Die erste Reihe enthält 8-Aminochinolin als eine der Diazokomponenten, die zweite wird durch die o,o'-Dihydroxyazogruppe gekennzeichnet. Die Stoffe der ersten Klasse reagieren mit Cu vorwiegend erst bei höheren pH-Werten. Alle Stoffe liefern mit Cu(II) Farbkontrastreaktionen. Die Reaktionen erfolgen augenblicklich, die Färbungen sind lange beständig. Sowohl die Reagentien als auch die Kupferkomplexe lassen sich mit polaren Lösungsmitteln (z. B. mit n-Butanol) in Gegenwart von schweren organischen Kationen extrahieren. In der organischen Phase bleibt die optische Dichte 2 h konstant. Die Färbung der Kupferkomplexlösungen hängt stark vom pH ab, daher sind z. B. *Chinolin-(8-azo-2)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-(7-azo-1)-benzol-2-sulfonsäure* oder *3,5-Dinitrophenol-(1-azo-2)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-(7-azo-1)-benzol-3-sulfonsäure* besonders geeignet, weil sie in 0,1 N Salzsäure mit Kupfer reagieren; es erübrigt sich deshalb eine besondere Pufferung der Versuchslösungen. Die Reaktion mit dem zweitgenannten Reagens stören einige Kationen nicht, wenn sie im folgenden Verhältnis zu Cu vorhanden sind: Co (100:1), Ni (50:1), Fe(II) (400:1), Al (10:1).

Ž. Anal. Chim. **23**, 1562–1564 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). B. Tvaroha

Isolierung von Kupfer, Kobalt, Eisen und Nickel durch Fällung mit 1-(8-Chinolyazo)-2-naphthol. G. V. Myasodova, O. P. Eliseeva und L. I. Bolshakova. Es wurde festgestellt, daß sich kleine Mengen von Kupfer, Kobalt, Eisen und Nickel von größeren Mengen Indium, Blei, Gallium und Seltenerdelementen durch Fällen mit 1-(8-Chinolyazo)-2-naphthol in saurem Milieu abtrennen lassen. Die Vollständigkeit der Fällung wird durch pH, Konzentration der zu analysierenden Elemente und des Reagens und durch die Temperatur beeinflusst. — *Arbeitsweise.* Isolierung von Kupfer und Kobalt. 50 ml einer Lösung, die 1–100 mg Kupfer und Kobalt in 1 N Salzsäure enthält, werden mit 6 ml 0,4%iger 1-(8-Chinolyazo)-2-naphthollösung vermischt, 1 h stehen gelassen und filtriert (Cu-Niederschlag). Das kupferfreie Filtrat wird wieder mit der Reagenslösung vermischt, im Wasserbad erwärmt und abfiltriert (Co-Niederschlag). Die beiden Niederschläge werden verbrannt, geglüht und Kupfer bzw. Kobalt in den Rückständen radiometrisch oder photometrisch bestimmt. — Für Eisen und Nickel sind keine speziellen Vorschriften angegeben. Ž. Anal. Chim. **23**, 927–930 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadski Inst. Geochem. und anal. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau (UdSSR). F. Jančík

Bestimmung von Mikromengen Silber durch Chemilumineszenz. A. K. Babko, A. V. Terletsckaya und L. I. Dubovenko. Bei der Untersuchung der Methode, die zur Bestimmung von etwa $1 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ Silber geeignet ist, und die auf der katalytischen Einwirkung von Silber auf die Reaktion des Lucigenins mit Wasserstoffperoxid beruht, werden die optimalen Versuchsbedingungen (pH 13,5; Lucigeninkonzentration 10^{-6} M ; Wasserstoffperoxidkonzentration $0,02 \text{ M}$) festgestellt. Die Reaktion wird auch durch Co, Pb, Cr, Cu, Ni, Mn und Os unter denselben Versuchsbedingungen katalysiert. — *Arbeitsweise.* In 20 Küvetten werden je $0,04 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$ wäßrige Lucigeninlösung und $0,04 \text{ ml } 4 \text{ N}$ Kalilauge pipettiert. In die ersten 10 Küvetten werden nun $0,04\text{--}0,2 \text{ ml } 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Silbernitratlösung und in die restlichen 10 Küvetten je $0,2 \text{ ml}$ der zu untersuchenden Probelösung abgemessen. Das Gesamtvolumen in jeder Küvette soll $0,5 \text{ ml}$, das pH der Lösung $13,5$ betragen. Die Küvetten werden auf eine photographische Platte gestellt und mit je $0,04 \text{ ml } 0,9 \text{ M}$ Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nach 4 min Exposition wird die photographische Platte entwickelt und auf dem Mikrophotometer MF-2 nach einer schon früher beschriebenen Methode gemessen [Bakbo, A. K., L. I. Dubovenko u. N. M. Lukovskaja: Chemiluminescentnyj analiz, Technika, Kiev 1966].

Ž. Anal. Chim. **23**, 932—934 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ševčeno Staatsuniv., Kiev (UdSSR). F. Jančík

Die Analyse von Silber(II)-oxid. C. P. Lloyd. Der Verf. untersuchte den Einfluß der Temperatur, der Zusammensetzung der Lösung und der Menge Oxid bei 4 titrimetrischen und 1 gasometrischen Verfahren zur Analyse von Silber(II)-oxid, welches er durch alkalische Oxydation von Silber(I)-oxid mit Persulfat erhalten hatte. Beim Schwefelsäure/Eisen(II)-Verfahren lagen die gefundenen Silber(II)-oxidwerte bei Einwaagen von $0,10\text{--}0,14 \text{ g}$ beim Arbeiten bei pH 2,1, 18°C mit $0,014 \text{ M}$ Eisen(II)-Lösung zwischen $97,09$ und $97,24\%$, beim gepufferten Eisen(II)-Verfahren bei Einwaagen von $0,093\text{--}0,143 \text{ g}$ (Puffer aus $20 \text{ ml } 0,2 \text{ M}$ Essigsäure und $80 \text{ ml } 0,2 \text{ M}$ Natriumacetat), pH 2,2, 18°C , $0,014 \text{ M}$ Eisen(II)-Lösung zwischen $96,89$ und $97,14\%$. Beim gesätt. Kaliumjodidverfahren wurden für $0,125 \text{ g}$ -Proben bei Zugabe von $4,0 \text{ g}$ Kaliumjodid bei 18°C Werte zwischen $96,62$ und $96,86\%$ Silber(II)-oxid gefunden, beim gepufferten Kaliumjodidverfahren ($5,0 \text{ ml } 1 \text{ M}$ Essigsäure + $5,0 \text{ ml } 1 \text{ M}$ Natriumacetat) bei Zugabe von $5,0 \text{ g}$ Kaliumjodid bei pH 4,3 und Temperaturen zwischen 6 und 45°C Werte zwischen $95,94$ und $96,09\%$. Bei der gasometrischen Analyse von $0,095 \text{ g}$ -Proben bei 26°C mit $20\text{--}50 \text{ ml } 0,5 \text{ M}$ Salpetersäure ergaben sich Werte zwischen $88,83$ und $98,96\%$. Die Standardabweichungen für Verfahren 1, 2, 3, 4 und 5 betragen $0,11$, $0,16$, $0,14$, $0,11$ bzw. $0,3\%$ AgO.

Anal. Chim. Acta **43**, 95—107 (1968). Dept. Chem. Univ. Newcastle, New South Wales (Australien). L. Johannsen

Potentiometrische Bestimmung von Silber und Quecksilber mit 2-Mercaptobenzothiazol (MBT). J. A. Da Silva Cavaleiro und V. P. Crespo. Als Elektroden dienen für Silberlösungen eine Silber-, für Quecksilberlösungen eine Quecksilberelektrode im Bereich von $10^{-4} \text{ N}\text{--}10^{-5} \text{ N}$, als Bezugselektrode eine Kalomelektrode. — *Ausführung.* Die Titrierzelle ist mit einem Stopfen verschlossen, dessen vier Bohrungen für den Anschluß an die Elektrode, die Salzbrücke,

die Mikrobürette und einen Handrührer bestimmt sind. Die Zelle steht in einem auf 25°C thermostatisierten Bad. Die Salzbrücke ist mit einem Gefäß verbunden, das 2 N Ammoniumnitratlösung enthält und in das die gesätt. Kalomelektrode eintaucht. Die Probelösungen sind mit $0,1 \text{ N}$ Essigsäure-Acetatpuffer auf pH $4,35$ bzw. $5,32$ eingestellt. Quecksilberlösungen werden besser mit $0,1 \text{ N}$ Kaliumhydrogenphthalatlösung gepuffert. Nach Zusatz der MBT-Lösung (s. u.) wird gerührt und die Potentialdifferenz bestimmt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wartet man bis zur Potentialeinstellung. Der Fehler ist $10^{-4}\%$, der Potentialsprung 250 mV . — *MBT-Lösung.* MBT-Kristalle (Fluka oder Riedel) werden mit der nötigen Menge Natronlauge in Lösung gebracht, dann mit soviel Natronlauge versetzt, daß pH $9,5$ erreicht wird. So werden $3 \cdot 10^{-4}$ - und $5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ -Lösungen bereitet. — Silber und Quecksilber lassen sich nicht nebeneinander bestimmen. Man kann die Quecksilbertitration auch in $0,1 \text{ N}$ Perchlorsäure ausführen. Die Titration in saurem Medium würde die Störung z. B. durch Zink beseitigen.

Rev. Port. Quím. **9**, 193—197 (1968) [Portugiesisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Lab., Allg. Univ.-Studien v. Moçambique, Lourenço Marques, Moçambique. P. Haas

Extraktion von Radiogold und Radioquecksilber sowie von einigen anderen Radioisotopen mit Mesityloxid. A. Alian. Eine Untersuchung der Verteilung einer Reihe der häufigsten Radioisotopen zwischen Mesityloxid und salpeter-, salz- und schwefelsaurer wäßriger Lösung zeigte, daß sich vor allem Gold(III) und Quecksilber(II) mit Mesityloxid gut extrahieren lassen. Zu deren Abtrennung von den anderen Elementen [Ag, Cd, Zn, Fe(III), Sb(V), Pa, Se(IV), Ru, Zr] empfiehlt der Verf. die Extraktion aus 1 M HNO_3 mit anschließender Rückextraktion der mitextrahierten Elemente aus der organischen Phase mit 1 M HNO_3 .

Mikrochim. Acta **1968**, 988—991. Atom. En. Establ., Nucl. Chem. Dept. Kairo (VAR). M. Matucha

Bestimmung von Gold, Platin, Palladium und Rhodium durch Atomabsorptionsspektrophotometrie unter Verwendung eines Ultraschallzerstäubers und einer Mehrerelement-Hohlkathodenlampe hoher Intensität mit selektiver Modulation. H. C. van Rensburg und P. B. Zeeman. Eine Hohlkathodenlampe hoher Intensität für Au, Pt, Pd und Rh wird beschrieben. Der mit einem oder mehreren Elementen belegte Hohlzylinder befindet sich zwischen zwei Hilfselektroden, durch deren Entladung die Intensität der Lampe um den Faktor 40 gesteigert wird. Zur selektiven Modulation der Strahlung befindet sich im Strahlengang ein weiterer Hohlzylinder, der mit den gleichen Elementen wie der Hauptzylinder belegt ist. Er wird mit einer Rechteckspannung moduliert. Zum Versprühen der Probelösung dient ein Zerstäuber, der einen gewölbten, focussierend wirkenden Schwingquarz enthält, welcher mit einer Frequenz von 2 MHz und einer Leistung von $20\text{--}45 \text{ W}$ betrieben wird. Die Probelösung befindet sich in einem Gefäß mit Polyäthylenfolie als Boden und ist so zu justieren, daß sich ihre Oberfläche stets genau in der Brennebene des Schwingquarzes befindet. Der Flüssigkeitsnebel wird mit Druckluft einem Schlitzbrenner zugeführt. Am besten zerstäubt werden Lösungen, die 95% Aceton oder Methanol enthalten. Eine Extinktion von $0,004$ ergeben in wäßriger Lösung $0,03 \text{ ppm Au}$, $0,02 \text{ ppm Pd}$, $0,3 \text{ ppm Pt}$ und $0,09 \text{ ppm Rh}$, in 95% igem

Aceton 0,009 ppm Au, 0,012 ppm Pd, 0,21 ppm Pt und 0,06 ppm Rh.

Anal. Chim. Acta **43**, 173—182 (1968). Dept. Experim. Phys., Univ. Stellenbosch, C. P. (Südafrika). G. Wünsch

Die Bestimmung von Beryllium durch thermische Emissions- und durch Atomfluoreszenz-Spektroskopie in einer unterteilten Lachgas-Acetylenflamme. D. N. Hingle, G. F. Kirkbright und T. S. West. *Arbeitsweise.* Bei dem verwendeten Lachgas-Acetylenbrenner werden primäre und sekundäre Reaktionszonen der Flamme durch ein Quarzrohr voneinander getrennt, so daß die heiße, reduzierende, innere Zone ohne Störung durch Strahlung der äußeren Zone benutzt werden kann. Zur Fluoreszenzanregung dient eine elektrodenlose, durch Mikrowellen angeregte Entladungsröhre. Nähere apparative Einzelheiten s. Original. Die Be-Emission bei 234,86 nm liefert im Bereich 0,3—10 ppm lineare Eichkurven (Spaltbreite 200 µm). Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 ppm, die Standardabweichung bei $\pm 1,3\%$. Folgende Elemente geben bei 100fachem Überschuß die in Klammern angegebenen Abweichungen in Prozent: Co(II) (+ 20), Ni(II) (+ 95), Si(IV) (+ 22), Sn(II) (+ 27), V(V) (+ 50). Die Atomfluoreszenzmethode liefert für den Bereich 0,03—1 ppm lineare Eichkurven (Spaltbreite 300 µm). Die Nachweisgrenze beträgt 0,01 ppm, die Standardabweichung $\pm 3\%$. Störungen werden nur durch Al, Ca und Mo(VI) in 1000facher Menge beobachtet.

Analyst **93**, 522—527 (1968). Chem. Dept., Imperial Coll., London (England). M. Olivier

Bestimmung von Beryllium mit Hilfe der Phosphatmethode. A. V. Vinogradov, M. P. Filippova und M. I. Dronova. Die Methode der Bestimmung von Beryllium über den Phosphatkomplex ist mit einigen Fehlern behaftet. Diese Methode ist langwierig und ergibt infolge der Mitfällung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ systematische Fehler. Ein weiterer Fehler entsteht durch die Bildung von $\text{Be}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)_2$. Das Umkristallisieren des Be-Phosphats verläuft um so schlechter, je kleiner die Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ist. Der Be-Phosphatkomplex kristallisiert bei einem 100%igem Phosphatüberschuß überhaupt nicht, bei 200%igem Überschuß in 1 h 15 min, bei 300%igem Überschuß in 25 min. A. I. Patkar und M. S. Varde [Indian J. Chem. **2**, 123 (1964)] haben eine schnellere Methode der Be-Bestimmung beschrieben, wobei ein homogener Niederschlag ausfällt. Es werden untersucht: 1. Die Möglichkeit einer sofortigen Kristallisation ohne nachfolgende Fällung, 2. Die quantitative Be-Fällung, 3. Das Verhältnis Be zu P in dem Niederschlag. Nachdem festgestellt wurde, daß die Kristallisation sofort stattfindet, wird die Vollständigkeit der BeNH_4PO_4 -Fällung untersucht. Anstatt des theoretischen Wertes von 0,09338 wird der Umrechnungsfaktor 0,09163 benutzt. Mit diesem Faktor sind folgende Ergebnisse erzielt worden: Bei 10 mg Be $\pm 0,042$ mg, was einem Fehler von 0,41% entspricht.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1791—1794 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). T. Neustadt

Thermogravimetrische, differentialthermoanalytische und infrarotspektroskopische Untersuchungen der Reaktion von Natriumperoxid mit Berylliumoxid. M. Viltange. Für die thermogravimetrische Analyse wurden 100—200 mg der Reaktionsprodukte in Pulverform gemischt und in einer Thermowaage der Fa. A.D.A.M.E.L. mit elektronischer Regi-

strierung in Luft oder Stickstoff erhitzt. Die Aufheizungsrate betrug 300°C/h. Für die DTA wurde ein Gerät des Typs Mazière verwendet mit Platintiegeln und Platinsonde. Es wurden 0,2—0,4 mg der Substanz in Luft oder Stickstoff erhitzt. Die Temperatur stieg auf 300—350°C in 1,5—2 h. Der aktive Sauerstoff wurde gasometrisch bestimmt. Die Infrarotspektren wurden mit einem Beckman IR 12 aufgenommen unter Verwendung von CsBr oder NaCl-Küvetten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigte, daß Natriumperoxid Berylliumoxid angreift, wahrscheinlich im Molverhältnis 1:1. Ist NaO_2 neben Na_2O_2 anwesend, wird bei 165°C eine nicht identifizierte Peroxidverbindung des Berylliums gebildet, die sich zwischen 280 und 310°C zersetzt. Beim Natriumberyllat wird eine Be-O-Schwingung beobachtet, die sich von der im Oxid unterscheidet.

Anal. Chim. Acta **42**, 259—270 (1968). Lab. de Rech. Microanal., Ecole Nation. Supérieure de Chimie, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 5 (Frankreich). R. H. Sterzel

Bestimmung von Mikrogrammengen Magnesium mit einer Imprägnierungsmethode auf Papier. W. Kielczewski und K. Matusiewicz. Das Prinzip der Methode beruht auf der Reaktion von Magnesiumnitrat mit einer alkoholischen Chinalizarinlösung. Die Fläche des farbigen Flecks, der auf dem mit Chinalizarin imprägnierten Papierstreifen entsteht, ist im Bereich von 0,7—5,4 µg Mg von der Magnesiumkonzentration linear abhängig. — *Arbeitsweise.* Ein 100 mm breiter Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 wird mit einer 0,05%igen Chinalizarin-Lösung getränkt, 30 min an der Luft getrocknet und in 12 mm breite Streifen zerschnitten. Das imprägnierte Papier ist etwa 5 Monate haltbar. Die Probelösung (2,45 µl) die 0,63—5,40 µg Magnesium enthält, wird auf den Papierstreifen (10 mm vom unteren Rand) aufgetragen. (Laufmittel n-Butanol/Aceton/Glycerin [20:18:5], Laufstrecke 85 mm.) Das Chromatogramm wird in einer ammoniakalischen Alizarinlösung angefärbt und die Fleckenfläche wird gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Messung beträgt etwa 3%. Die Anwesenheit von Ba, Ca und Sr in einem fünffachen Überschuß stört die Bestimmung nicht.

Chem. Anal. (Warsaw) **13**, 787—789 (1968) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrst. allg. Chem., Höhere Landwirtschaftsschule, Poznań (Polen). M. Pribyl

Folgetitrimetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit ÄDTA in äthanolhaltiger Lösung. T. A. Kiss, F. F. Gaál, T. M. Surányi und I. J. Zsigrai. Zuerst wird die Gesamtmenge Calcium + Magnesium durch direkte Titration mit ÄDTA und Methylthymolblau in 60%iger äthanolischer Lösung bei pH 8 und 60—70°C in Gegenwart von Ammoniakspuren bestimmt. Dann stellt man dieselbe Probe mit Kalilauge auf einen pH-Wert von 13 ein, worauf Magnesiumhydroxid ausfällt. Das freigewordene ÄDTA wird titrimetrisch mit Calcium(II)-Standardlösung und Methylthymolblau/Fluorexon-Mischindikator, ebenfalls bei 60—70°C bestimmt. Geringe Mengen Kupfer und andere Schwermetalle stören die Bestimmung nicht.

Anal. Chim. Acta **43**, 340—342 (1968). Inst. Chem. Novi Sad (Jugoslawien). L. Johannsen

Beitrag zur flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium in phosphathaltiger Lösung. M. Lesigang-Buchtela und K. Buchtela. Störende Phosphationen werden durch Elektrodialyse abgetrennt. — *Ausführung.* Verff. verwendete

ten Dialysezellen aus U-förmigen PVC-Segmenten (Dicke 15 mm, Inhalt 15 ml) mit Sartorius-Membranfiltern UCF und Platinelektroden. In den Kathoden- und Anodenraum werden je 10 ml 0,02 M Salzsäure/0,1 M Milchsäurelösung und in den Mittelraum 10 ml Analysenlösung und 1 ml 0,2 M Salzsäure/1 M Milchsäurelösung eingefüllt. 50 mg Calcium/l können bei 30 Volt in etwa 30 min quantitativ vom Phosphat abgetrennt werden. Nach Beendigung der Dialyse muß der Kathodenraum sofort ausgespült werden. Die flammenphotometrische Bestimmung erfolgt wie üblich. — Die Methode wurde durch Einsatz von ^{45}Ca und ^{32}P überprüft. Sie eignet sich besonders für geringe Calciumkonzentrationen (etwa 1 mg Ca/l).

Mikrochim. Acta 1968, 992—996. Anal. Inst. Univ. Wien und Atominst. Österr. Hochsch., Wien (Österreich). A. Schmidt

Über die Calciumcitrat-Komplexe bei bestimmten Säure-niveaus. Konduktometrische Bestimmung des Calciumions. F. Bosch-Reig und F. Burriel. Als Reagens dient Citronensäure (CS), die durch Natronlauge oder Triäthanolamin (TÄA) auf verschiedene Aciditätsgrade neutralisiert ist. Bei bestimmten Aciditäten ändert sich nicht nur die Stabilität des Komplexes, sondern auch die Struktur der Verbindung Calcium/Citrat. — Da für die eigentliche Calciumbestimmung keine genaue Vorschrift angegeben ist, sondern nur ihre Verwendung zur experimentellen Ermittlung der Molverhältnisse beschrieben wird, seien hier nur die wesentlichen Untersuchungsergebnisse angeführt: Verwendet man als Komplexbildner mit TÄA oder Natronlauge völlig neutralisierte CS, so ist das Ionenverhältnis Ca/Citrat (r) = 1. Würde CS zu $\frac{2}{3}$ mit TÄA neutralisiert, so ist $r = 1,5$. Die quantitative konduktometrische Calciumbestimmung ist mit 3 Arten von Lösungen als Titriermittel möglich: a) Vollständig mit TÄA oder b) mit Natronlauge neutralisierte CS, c) zu $\frac{2}{3}$ mit TÄA neutralisierte CS.

Inform. Quím. Anal. 22, 193—201 (1968). Abt. Anal. Chem., C.S.I.C., und naturw. Fak., Madrid (Spanien). P. Haas

Chlorphosphonazo III als Reagens auf Calcium. A. M. Lukin, K. A. Smirnova und N. N. Vysokova. Es wird festgestellt, daß sich die Gegenwart von ÄDTA positiv auf die Reaktionsselektivität auswirkt. Beim Gehalt von 10 μg Ca im Volumen von 25 ml und in Gegenwart von ÄDTA wird die Reaktion nicht gestört durch 1000 μg Pb, Cu, Co, Ni, Cd, gegebenenfalls 250 μg Zn oder Fe. Die Einführung von ÄDTA beseitigt aber nicht Störungen durch Sr oder Ba. Die optimalen Bedingungen sind wie folgt: 15,5 ml neutrale Lösung (bis 30 μg Ca) versetzt man mit 2,0 ml 0,1 N Salzsäure, 2,5 ml 0,05 M ÄDTA-Lösung und 5 ml 0,02% iger Chlorphosphonazo III-Lösung (pH 2,5). Man ermittelt die Extinktion bei 664 nm gegen die entsprechende Nulllösung. Zulässig ist dabei eine Konzentration von NaCl bis 1,0 g/25 ml. Anwendungen: Bestimmung von Calcium in *Borsäure*, in *Bleidiacid* und in *Mineralwässern*.

Zavodsk. Lab. 34, 1436—1437 (1968) [Russisch]. Allunionswiss. Forschungsinst. f. chem. Reagentien u. besonders reine chem. Stoffe (UdSSR). B. Tvaroha

Extraktive Trennung der Erdalkalielemente unter Anwendung von Azo-Azoxy BN (AABN). F. P. Gorbenko und E. V. Lapickaja. Das Reagens wurde bereits für die Extraktion von Calcium sowie Strontium angewendet [F. P. Gorben-

ko, u. V. V. Sačko: Ž. Anal. Chim. 18, 1198, 1397, 1497 (1963); 20, 309 (1965)]. Aus einer alkalischen Lösung lassen sich 50—500 μg Calcium und Strontium mit 25 ml einer 0,04% igen AABN-Lösung in einem Gemisch Tetrachlorkohlenstoff-Tributylphosphat (4:1) extrahieren, während Barium auch bei hohen Alkalitäten (20 N NaOH) in der wäßrigen Phase verbleibt. Zur Trennung Calcium-Barium werden 0,05—10, zur Trennung Calcium-Strontium 0,05, Strontium-Barium 0,8—2 N Natriumhydroxidlösung empfohlen; die Reextraktion erfolgt mit 0,01 N Salzsäure. Die schwierigste Trennung Ca-Sr muß wiederholt durchgeführt werden, da Strontium teilweise mitextrahiert wird. Die relativen Fehler bei der komplexometrischen Mikrobestimmung dieser Elemente in ihren Gemischen lagen zwischen ± 1 und 10%. Ž. Anal. Chim. 23, 1139—1142 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Allunions-Forsch. Inst. Reagentien und chem. reine Materialien, Donezk (UdSSR). M. Matucha

Trennung von Elementen der vierten und fünften analytischen Gruppe auf einem Anionenaustauscher. Trennung von Calcium und Barium. Z. Winowski. Die chromatographische Trennung von Barium und Calcium wird auf dem mit Kaliumchromat gesätt. Anionenaustauscher Lewatit MN durchgeführt. Barium wird dabei quantitativ adsorbiert, während Calcium unter den angegebenen Versuchsbedingungen durchfließt. Das Eluat wird an einer zweiten Lewatit-Säule in der Cl-Form von den Chromationen befreit und Calcium im Eluat komplexometrisch gegen Murexid bestimmt. Barium wird aus der ersten Säule mit 2 N Salzsäure eluiert und als Bariumdichromat mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmt.

Chem. Anal. (Warsaw) 13, 583—586 (1968) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Katheder allg. Chem. landwirtschaftl. Hochschule, Poznań (Polen). F. Jančík

Analyse von Calcium-, Blei- und Kobaltceleraten durch Atomabsorptionsspektrophotometrie. Analysiert werden Proben mit einem Gehalt an 5% Calcium, 33% Blei und 10% Kobalt. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,2 g Probenmaterial und füllt mit Isobutylmethylketon auf 200 ml auf. Zu 20 ml dieser Lösung gibt man 10 ml Methanol und verdünnt mit Isobutylmethylketon auf 100 ml. Diese Lösung wird direkt in eine Luft/Acetylenflamme gesprüht und die Atomabsorption von Calcium bei 422,6 nm, von Blei bei 283,3 nm und von Kobalt bei 240,7 nm gemessen. Dabei wird für Calcium und Blei ein leichter Luftüberschuß und für Kobalt stöchiometrische Flammzusammensetzung gewählt.

South. Anal. Ltd. Anal. Appl. Advisory Serv. Nr. 248 A, S 2. (1968). Southern Anal. Ltd., Designers & Manufacturers of Instrumentation for the Anal. Chemist, Camberley, Surrey (England). K. Henning

Mischkomplexbildung bei der Extraktion von Zink in Gegenwart von 8-Hydroxy-chinolin und 1,10-Phenanthrolinen. C. Woodward und H. Freiser. Die Verf. studierten die Gleichgewichtsverteilungen bei der Chloroformextraktion bei pH 4,85 von Zink(II)-Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin allein oder mit Phenanthrolin und 8-Hydroxy-chinolin und verwandten Systemen und stellten ein dreidimensionales Phasendiagramm für das System Zink/8-Hydroxychinolin/Phenanthrolin/Perchlorat auf. Ähnlich wie das 1,10-Phen-

anthrolin verhält sich auch das 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin.

Anal. Chem. **40**, 345—350 (1968). Dept. Chem. Univ. Tucson, Ariz. (USA). L. Johannsen

Spektralphotometrische Bestimmung von μg -Mengen Cadmium mit Dimethyldithizonen. E. Than, D. Molch, H.-J. Eckert und H. König. Verff. bestimmen Haupt- und Nebenmaxima sowie die Extinktionskoeffizienten von o,o', m,m'- und p,p'-Dimethyldithizon in Chloroform (Hauptmaxima 620, 625 und 630 nm; die Extinktionen blieben bis zu 1 Woche konstant, wenn das Chloroform zuvor über eine 30 cm-Säule mit NaHCO_3 filtriert wurde), ferner die Hauptmaxima der rosafarbenen Cd^{2+} -Dimethyldithizonat-komplexe (515, 520 und 525 nm). Die Cadmiumbestimmung erfolgt nach dem Mischfarbenverfahren. Sowohl die Extinktionen als auch die Verteilung der Dithizonderivate zwischen wäßriger und organischer Phase sind stark pH-abhängig, auch bestimmen die Zusammensetzung der Puffergemische und die Wasserstoffionenkonzentration den Extinktionswert mit. Die Eichkurven für 0 . . . 30 μg Cd^{2+} /25 ml p,p'-Dimethyldithizon-Chloroform bei λ_{max} 625 nm (Reagens) und λ_{max} 525 nm (Dithizonat) sind abgebildet.

Z. Chem. **8**, 348—349 (1968). Inst. Chem., Abtlg. anorg. u. anal. Chemie, Techn. Hochsch., Karl-Marx-Stadt. W. Czys

Radioisotopen-Verdünnungsmethode zur Bestimmung von Quecksilber mit Thiobenzoylmethan. H. Tanaka, N. Nakanishi, Y. Sugiura und A. Yokoyama. Unter mehreren Thiobenzoyldiketonen, die auf ihre analytische Verwendbarkeit untersucht wurden, wurde Thiodibenzoylmethan wegen seiner einfachen Darstellbarkeit und hohen Stabilität ausgewählt. Bis zu 10^{-7} g Quecksilber konnten damit bestimmt werden, indem man zur Probelösung eine bekannte Menge ^{203}Hg sowie eine substöchiometrische Menge Thiobenzoylmethan zugeb, das sich bildende Chelat bei pH 4 mit Chloroform extrahiert und aus der Aktivität der Chloroformphase den Quecksilbergehalt berechnete. Die Anwesenheit von Ag(I), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd(II), Pb(II) und Chlorid verursachten keine Störungen. Obwohl das Reagens mit einigen dieser Kationen in Chloroform extrahierbare Chelate bildet, eignet es sich wegen seiner starken Eigenabsorption im sichtbaren Bereich nicht zu spektralphotometrischen Bestimmungen.

Japan Analyst **17**, 1428—1432 (1968) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Pharm. Sci., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto-shi (Japan). W. Czys

Polarographische Quecksilberbestimmung in alkalischen Sulfdlösungen. E. I. Savičev und Z. S. Septarova. — *Arbeitsweise.* 5—10 ml der zu analysierenden Lösung werden in einen konischen 100 ml-Kolben gefüllt, 15—20 ml Königswasser zugesetzt und bei kleiner Flamme bis zum Ausfall eines Niederschlages eingedampft. Dann setzt man 15 ml einer 25%igen Weinsäurelösung zu und erwärmt bis zur vollständigen Auflösung des Antimonchlorids. Die Lösung wird mit einer 25%igen Ammoniaklösung auf pH 8—9 (gegen Unitestpapier) eingestellt und abgekühlt. Nach Zusatz von 40 ml der Leitelektrolytlösung und 10 ml gesätt. Natriumsulfdlösung wird gut vermischt. Der farblosen Lösung werden 10 ml einer 0,1%igen Agar-Agar-Lösung zugesetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Zur Herstellung der Leitelektrolytlösung werden in einen Literkolben 40 g

Kaliumjodid in 60 ml Wasser gelöst, 4 g krist. Jod und nach Auflösen 70 g Natriumacetat zugegeben. Der Kolben wird mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und die Lösung vermischt. Man läßt die Lösung 30 min stehen und mißt polarographisch den Diffusionsstrom zwischen 0 und —0,3 V. Die Differenz der gemessenen Ströme der Leerlösung und Analysenlösung gibt die Höhe der Quecksilberstufe wieder. Die Eichlösungen werden mit 1—80 mg Quecksilber angesetzt.

Zavodsk. Lab. **34**, 672—673 (1968) [Russisch]. Mittelasiat. Forsch.- u. Projekt.-Inst. f. Buntmetalle. H. Berge

Jodometrische Bestimmung von Borwasserstoffanionen $[\text{BH}_4]^-$. R. F. Skoblionok, K. N. Mochalov und B. G. Berner. Die jodometrische Bestimmung von BH_4^- nach der Gleichung $\text{BH}_4^- + 4 \text{J}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BO}_2^- + 8 \text{J}^- + 8 \text{H}^+$

gibt wegen der Hydrolyse von BH_4^- , die stärker in neutralen als in alkalischen Lösungen verläuft, zu niedrige Resultate. Es wird bewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation von BH_4^- größer als jene der Hydrolyse ist, falls man J_2 mit der alkalischen Lösung der Probe vermischt, ohne Rücksicht darauf, daß J_2 in NaJO übergeht. Wenn man die Reaktionsmischung ansäuert, zersetzt sich JO^- reversibel zu J_2 , das sofort mit dem noch nicht oxydierten BH_4^- reagiert. Die Reihenfolge der Zugabe von Komponenten muß gehalten werden. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in 2 N NaOH gelöst und ein Aliquot zu einem genauen Überschuß von J_2 -Lösung ($\sim 0,1$ N) gegeben. Es tritt langsame Entfärbung der Lösung auf. Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 (1:4) an, verdünnt nach einer Weile mit 50 ml H_2O und titriert das wieder entwickelte überschüssige Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurück. Der relative Fehler der Bestimmung war nicht größer als 0,30%.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1518—1521 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chemisch. Technol. Inst., Kazan (UdSSR).

M. Vrchlabský

Kontrollierte Desaktivierungshydrolyse und Bestimmung von Aluminium in Aluminiumalkylverbindungen. D. F. Hagen, D. G. Biechler, W. D. Leslie und D. E. Jordan. Das in pyrophoren organischen Aluminiumverbindungen enthaltene Aluminium kann durch Komplexbildung mit Aminen und Äthern, Hydrolyse der Komplexe und komplexometrische Titration des Aluminiums mit 0,05 M Cyclohexandiaminotetraessigsäure innerhalb von 25 min bestimmt werden. Man muß dabei unter völligem Feuchtigkeitsausschluß unter einer Ätherschicht (50—75 ml Äther je 0,5—0,6 ml-Probe) arbeiten. Das Aluminiumätherat wird mit 5 ml konz. Salzsäure und anschließend mit 20—25 ml dest. Wasser behandelt. Nach Phasentrennung wird das Aluminiumchlorid in der wäßrigen Schicht bestimmt, indem zuerst mindestens 5 ml CDTA-Lösung und nach dem Erhitzen 50 ml Isopropanol und 0,5 ml 1%ige Dithizonlösung in Aceton zugefügt werden, dann pH 4,5 mit Ammoniak (1:4) und Ammoniumacetatpuffer eingestellt und das überschüssige CDTA mit 0,05 M Zink-sulfatstandard von gelbgrün nach rot zurücktitriert wird. Auf diese Weise konnten einige tausend pyrophore Aluminiumproben mit Erfolg analysiert werden, wobei weder das Molekulargewicht noch das Lösungsmittel das Resultat beeinflussen. Die prozentualen Abweichungen bei der Bestimmung von 0,88—23,58% Aluminium lagen zwischen 0 und $\pm 0,07$.

Anal. Chim. Acta **41**, 557—560 (1968). Continental Oil Comp. Ponca City, Okla. (USA). L. Johannsen

Spektralphotometrische Bestimmung von Scandium mit Chromazurol S und Zephiramin. Y. Horiuchi und H. Nishida. Die Bestimmung geringer Mengen Scandium erfolgt als bläulichvioletter Komplex, der in schwachsaurem Medium mit Chromazurol S (CAS) in Gegenwart von Zephiramin (Tetradecyl-dimethylbenzylammoniumchlorid) entsteht. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt $1,37 \cdot 10^6$ bei 625 nm. Aluminium, Gallium, Phosphat und Fluorid stören die Bestimmung, Yttrium und Lanthan dagegen nicht. — *Ausführung.* 0,3 ml einer 0,25%ig CAS-Lösung fügt man zu 10–15 ml einer sauren Lösung, die 0,4–8,1 µg Scandium enthält, und stellt mit 7%iger Hexaminlösung pH 5,5 ein. Nach Zugabe von 2 ml 0,5%iger Zephiraminlösung verdünnt man auf 25 ml und bestimmt die Absorption bei 625 nm gegen eine Blindprobe.

Japan Analyst 17, 1486–1491 (1968) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng. Iwate Univ., Ueda, Morioka-shi (Japan). L. Johannsen

Analytische Anwendung von Alkylphosphorsäureestern. V. Bestimmung von Scandium und Thorium mit Arsenazo-III, nach Extraktion mit Di-n-butylphosphorsäure. U. Endre, J. Szalay und K. Klesch. — *Ausführung.* 0,5–2 g der Gesteinsprobe werden mit 5–10 g NaOH im Schmelzfluß aufgeschlossen, mit heißem Wasser ausgelaugt und falls der Eisengehalt gering ist, 50–100 mg frischgefälltes Fe(OH)₃ zugegeben. Der mit 0,1 N NaOH ausgewaschene Niederschlag wird mit CaCl₂, Oxalsäure und H₂O₂ versetzt und aufgekocht. Nach Einstellen des pH auf ~ 2 bleibt der Niederschlag einige Stunden auf dem Wasserbad stehen. Der abfiltrierte Niederschlag wird in 4 N HCl gelöst und die Lösung mit Di-n-butylphosphorsäure in Benzin extrahiert. Diese Lösung enthält Sc und Th. Nach Verdampfen des Benzins und Zerstören des Extraktionsmittels mit HBr und Eisessig und Zugabe von HCl bzw. Wasser wird die Lösung auf 1–2 ml eingeeengt, gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 1,5 ml 0,1 N HCl angesäuert und auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 10 ml 0,1%iger Arsenazo III-Lösung versetzt und mit 0,003 N HCl auf 25 ml ergänzt. Die Extinktion des Sc und Th-Komplexes wird bei 670 nm gemessen. Zur Bestimmung des Th-Gehaltes werden 10 ml der vorigen Lösung mit 10 ml konz. HCl, 3 ml 10%iger Oxalsäure und 2 ml 0,06%iger Arsenazo III-Lösung vermischt und die Extinktion im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 66 gemessen. Die Sc-Menge ergibt sich aus der Differenz der beiden Messungen.

Magyar Kémiai Folyóirat 74, 438–440 (1968) [Ungarisch]. Mecseki Ércbányászati Vállalat, Kővágószőlös (Ungarn).

J. Plank

Yttrium-8-hydroxychinolate. T. J. Cardwell und R. J. Magee. Verff. fällten das Yttrium-8-hydroxychinolat durch konventionelle Verfahren (I) und mit Acetoxychinolin aus homogenen Lösungen (II), wobei sie 2 verschiedene Substanzen erhielten, nämlich bei I und pH 5,5 den Komplex Y(C₉H₆NO)₃ (= YQ₃) und bei II und pH 8,5 den Komplex Y(C₉H₆NO)₃ · C₉H₇NO. Der Fehler lag bei der Bestimmung von 11,12–33,37 mg Yttrium nach I bei ± 0,3 mg, bei der Bestimmung von 8,89–22,23 mg Yttrium nach II bei ± 0,4 mg. Die thermogravimetrische Analyse mit einer Thermowaage nach Duval zeigte, daß der nach Verfahren I gewonnene Komplex bis 170°C beständig ist, der nach Verfahren II bis 125°C. Die Substanzen YQ₃ und YQ₃ · HQ können nach dem

Trocknen bei 110°C oder nach dem Verglühen zum Oxid gewogen werden. IR-Messungen mit dem Perkin-Elmer Infracord Modell 137-Spektralphotometer im Bereich 4000–400 cm⁻¹ ergaben für YQ₃ · HQ kein Absorptionsmaximum für das freie 8-Hydroxychinolin, ein Zeichen, daß es sich um eine definierte Verbindung und nicht um einen Hydroxychinolinüberschuß handelt; das Extra-8-hydroxychinolin-Molekül ist vermutlich schwach an das Stickstoffatom gebunden. Die UV-Spektren beider Verbindungen im Bereich 200–500 nm mit Chloroform als Lösungsmittel wurden mit einem Hilger-Watts Uvispek H 700/307-Spektrophotometer gemessen und nur ein Intensitätsunterschied der Peaks festgestellt.

Anal. Chim. Acta 43, 321–327 (1968). Dept. Chem. Queen's Univ., Belfast, Northern Ireland. L. Johannsen

Trennung von radioaktivem Yttrium von Strontium durch Extraktion mit Monoethyl-anilinobenzylphosphonat (MOABP). M. J. Herak, N. Vujičić und V. Jagodić. Bei der Herstellung von radioaktiven Yttriumpräparaten (⁸⁸Y durch Beschuß von Strontium im Cyclotron, ⁹⁰Y als natürliches Zerfallsprodukt von ⁹⁰Sr) ist es unerlässlich, das Yttrium quantitativ vom hochtoxischen Strontium abzutrennen, vor allem, wenn es für medizinische Zwecke verwendet werden soll. Dies gelingt durch Extraktion aus 0,1–0,01 N salzsaurer Lösung mit MOABP in Petroläther, die Sr-Menge ist ohne Einfluß, der Trennungsfaktor beträgt > 10⁶. Die Trennung läßt sich entweder aus verd. Yttriumlösung oder bei Vorliegen der trägerfreien Form durchführen. Die radiochemische Reinheit des abgetrennten Yttrium-90 wurde anhand seiner Abklingkurve festgestellt. — *Extraktion.* Man löst die bestrahlte Probe in Salzsäure, stellt auf etwa 0,05 N HCl ein, gibt ein gleiches Volumen 5 · 10⁻³ M MOABP-Lösung in Petroläther (Kp 100–120°C) zu, schüttelt 2 min und trennt die Phasen. Durch 2 min Schütteln des Petroläthers mit 2 N Salzsäure kann das Yttrium wieder quantitativ in wäßrige Lösung überführt werden.

Mikrochim. Acta 1969, 16–20. Inst. „Ruder Bošković“, Zagreb (Jugoslawien). W. Czys

Anwendung mehratomiger Alkohole für die spektrophotometrische Bestimmung von Elementen der Yttrium-Untergruppe der Seltenen Erden. N. S. Poluektov und N. P. Efrushina. Es wird eine Methode für Mikrobestimmung von Y, Yb, Lu in Anwesenheit von La, Ce, Pr, Nd und Sm ausgearbeitet. Die Methode beruht auf Maskierung der Farb-reaktion der Elemente der Ce-Untergruppe mit Methylthymolblau (MTB) mit Hilfe von Sorbit als Maskierungsmittel. Als Farbreagentien werden Arsenazo I, III, Eriochromschwarz T, Brenzcatechinviolett, Xylenolorange (XO) und MTB ausprobiert. Die besten Arbeitsbedingungen liegen bei Anwendung von XO und MTB vor. Sorbit maskiert die La- und Nd-Ionen. Die Farbe des MTB-Komplexes wird dadurch nicht verändert. Inosit maskiert bei der Reaktion mit MTB und XO die La-, Nd- und Y-Ionen.

Ž. Anal. Chim. 23, 1802–1806 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Allgem. u. Anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Labor. Odessa (UdSSR). T. Neustadt

Einfluß von Seltenerdoxiden bei deren Spektralanalyse auf Beimengungen. A. V. Karjakin, N. V. Laktionova und L. I. Pavlenko. Unter Verwendung eines Gleichstrombogens wird der Einfluß an Oxiden von Nd, Sm, Dy, Er und Yb unter

sucht, und zwar sowohl im Hinblick auf die Eintrittskinetik aus dem Elektrodenkrater in die Anregungszone als auch auf das Verhalten im Bogen. Als Beimengungen (je 0,005%) treten *Cu, Fe, Ca, Co, Ni, Al, Si, Cr* und *Mn* auf. Die SE-Oxidstandards enthalten 99,85–99,99% Grundsубstanz. Bei Oxiden von Dy und Sm fällt der Verdampfungsbeginn von Fe, Co, Si und Mn mit dem von Dy und Sm zusammen, hingegen treten die Kupferatome in die Anregungszone unabhängig (und zwar früher) von der Matrix ein. Die mittlere Eintrittsgeschwindigkeit der Beimengungen in Oxiden von Er und Yb wird ebenfalls wesentlich durch den Charakter der Grundsубstanz bestimmt. Eine der Ursachen dieser Unterschiede wird in der unterschiedlichen Flüchtigkeit der SE-Oxide gesehen; die Oxide von Yb, Sm, Eu und Tu sind nämlich ziemlich flüchtig, die restlichen beträchtlich weniger. Weiter dissoziieren die SE-Oxide in Monoxide, und erleiden verschiedene polymorphe Umwandlungen, wodurch der Dampfdruck und somit auch andere physiko-chemische Verhältnisse in der Verdampfungszone beeinflusst werden. Das Verhalten der Beimengungen in der Anregungszone wird an Hand der Verweilzeit und des Diffusionskoeffizienten der Atome verfolgt. Die Versuche führen zum Schluß, daß die einzelnen SE-Oxide verschiedene Beimengungen verschiedenartig beeinflussen. Ein ähnliches Bild bekommt man auch in Gegenwart eines Trägers (Ga_2O_3 , NaCl). Die Träger bremsen die Diffusion der Calciumatome. Von praktischer Sicht ist es daher unentbehrlich, für verschiedene SE-Oxide immer gesonderte Eichkurven aufzustellen; in der praktischen Spektralanalyse wird übrigens ohne Kenntnis der obengenannten Zusammenhänge ohnehin auch so verfahren.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1829–1833 (1968) [Russisch]. (Mit engl.-Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geoch. u. anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR).
B. Tvaroha

Erhöhung des Trenneffektes von benachbarten Seltenerdpaaren in Eluaten mit Hydroxyäthyläthylendiamintriacetat (HEDTA). J. E. Powell und H. R. Burkholder. Durch Eluieren mit Ammoniumhydroxyäthyläthylendiamintriacetat (NH_4HEDTA) bei 92°C wird die Trennung der Paare Erbium/Holmium, Holmium/Dysprosium, Dysprosium/Terbium, und Terbium/Gadolinium wesentlich erleichtert. Die Seltenerdgemische werden dazu durch eine Schicht von Dowex 50 W-X8-Harz (40–50 mesh, H^+ -Form) bei 92°C geschickt und dann bei pH 7,5 mit 0,018 M Ammonium-HEDTA mit einer Geschwindigkeit von 40 ml/min eluiert. Zur Abtrennung von Yttrium aus einem Seltenerdgemisch müssen zuerst die Elemente Samarium bis Lutetium durch Eluieren mit Ammonium-HEDTA bei 25°C an geeignetem Kationenaustauscherharz entfernt werden und Yttrium dann von Neodym durch Eluieren mit Ammonium-HEDTA, aber bei 92°C, getrennt werden.

J. Chromatog. **36**, 99–104 (1968). Iowa State Univ., Inst. Atomic Res. & Developm. Ames, Iowa (USA).

L. Johannsen

Aktivierungsanalyse von Seltenen Erden. I. Abtrennung der Seltenen Erden von begleitenden Elementen. D. L. Massart und J. Hoste. Bei der aktivierungsanalytischen Untersuchung von Gadolinium und Tantalokolumbit auf alle Seltenen Erden (SE) war vor allem wegen der niedrigen Gehalte von Lutetium, Thulium und Erbium die Abtrennung der SE von den Begleitelementen sowie die Trennung der einzelnen SE nach der Bestrahlung erforderlich. Der Aufschluß von

Gadolinium wird mit 12 N Salzsäure vorgenommen unter Zusatz von ^{153}Gd ; wie üblich wird Silicium mit Flußsäure und anschließend mit Schwefelsäure abgeraucht, die Metalle dann mit Ammoniak gefällt. Tantalokolumbit wird mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, die Schmelze mit HNO_3 und H_2O_2 unter Zufügen von ^{153}Gd gelöst, anschließend nach einem angegebenen Schema thermisch zersetzt und aufgetrennt. Zur Abscheidung der SE hat sich die homogene Fällung der Oxalate ebenso wie der Ionenaustausch auf Dowex 50 W-X8 (die Begleitelemente Be, Fe, Ti, Al, Cr und Mn werden mit 3 N HCl ausgespült und die SE dann mit 6 N HCl eluiert) bewährt. Die Ausbeute betrug 85–95%. Zur Trennung der einzelnen SE wurde Ionenaustausch auf dem gleichen Harz mit 0,5 M α -Hydroxy-isobuttersäure als Elutionsmittel angewandt. Hierfür wurden die Verteilungskoeffizienten untersucht, mit den berechneten Werten verglichen und diskutiert. Die Arbeitsweise ist ausführlich beschrieben.

Anal. Chim. Acta **42**, 7–14 (1968). Inst. f. Kernforsch. Univ. Gent (Belgien).
M. Matucha

Bestimmung von Lanthan durch flammenphotometrische Titration. G. Svehla und P. J. Slevin. Da die Flammenemission von Lanthan bei 560 nm linear mit der Phosphatkonzentration abfällt, kann man Lanthan mit Phosphat titrieren und den Endpunkt aus der Intensitätsänderung der Emission bestimmen. — *Arbeitsweise.* Eine Lösung mit 70 bis 300 mg Lanthan wird mit 10 ml halbkonz. Salzsäure angesäuert und auf 50 ml verdünnt. Die Lösung wird mit 0,1 M Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung titriert. An einem Unicam Sp 90 mit einer Acetylen-Durchflußgeschwindigkeit von 900 ml/min, einer Durchflußgeschwindigkeit für Luft von 5 l/min wird bei der kleinsten Dämpfung und einer Spaltbreite von 0,1 mm die Intensität der Flammenemission bei 560 nm abgelesen und mit den Werten der Eichkurve verglichen. Der Endpunkt wird graphisch bestimmt. Wenn geringere Lanthankonzentrationen verwendet werden, sinkt die Genauigkeit, die bei 0,1 M Lösungen etwa –1% und bei 0,01 M Lösungen weniger als –5% beträgt. Fehler, die sich auf Lösungsverluste im Zerstäuber zurückführen lassen, können durch kurze Sprühzeiten und geringe Dämpfung des Galvanometers zurückgedrängt werden. Titan(III), Zirkon, Thorium und Aluminium stören die Bestimmung nicht, dagegen Cer(III) und Yttrium.

Talanta **15**, 978–982 (1968). Chem. Dept. Queen's Univ. Belfast (Nordirland).
R. H. Sterzel

Röntgenfluoreszenzanalyse von Lösungen von Seltenelementen der Cergruppe. G. I. Rechkolajnen und L. I. Ivanova. Es wird eine schnelle Röntgenfluoreszenzmethode zur Bestimmung der Seltenen Erden direkt in technischen wässrigen sowie organischen Lösungen empfohlen. Die Verf. verwenden ein umgebautes Gerät URS-501 mit flachem Kristall [Rechkolajnen, G. I.: Zavodsk. Lab. **32**, 158 (1966)]. Als innerer Standard wurde Chrom gewählt. Die analytischen Linien: LaL_{α_1} , CeL_{α} , PrL_{α_1} , NdL_{α_1} , CrK_{α} ; die Analysendauer: 15 min. An einigen Beispielen wird die Anwendung der Methode (Konzentrationsbereich 2–200 g/l der einzelnen Elemente, 20–300 g/l der Summe) demonstriert, der Vergleich mit den Ergebnissen der klassischen (gravimetrischen und spektralphotometrischen) Methoden zeigte gute Über-

einstimmung; die Reproduzierbarkeit der Methode liegt unter $\pm 5\%$, die Empfindlichkeit unter 1 g/l.

Zavodsk. Lab. **34**, 172—174 (1968) [Russisch]. M. Matucha

Potentiometrische und visuelle Bestimmung von Ce^{3+} mit Hexacyanoferrat(III) in stark alkalischem Milieu. H. Basińska und J. Soboczyńska. Die titrimetrische Bestimmung von Ce^{3+} mit Hexacyanoferrat(III) in stark alkalischem Milieu wird durch Cer(IV)-hydroxid gestört. Die Verf. haben deshalb Natriumhydroxid durch Kaliumhydroxid ersetzt und zu der analysierenden Lösung eine hinreichende Menge von Seignette-Salz zugegeben. Unter diesen Bedingungen bildet Ce^{3+} sowie auch Ce^{4+} in Wasser lösliche Tartratkomplexe, die weder die visuelle (gegen Murexid) noch die potentiometrische Titration stören. Die vorgeschlagene Methode wurde zur Bestimmung von Ce in Zündsteinen (60—70% Ce, 20—40% Fe, 2,5% Mg, 0,5% Cu, 1—2% Si, bis zu 20% Zn) verwendet. — *Arbeitsweise. Potentiometrische Titration.* 5 bis 20 ml einer 0,001—0,3 g Ce^{3+} enthaltenden Lösung werden mit gesätt. Lösung von Seignette-Salz und $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge von Hexacyanoferrat(III)-Lösung (0,1 M) versetzt, mit Stickstoff entlüftet, mit 6 M Kalilauge alkalisiert und potentiometrisch (Platin-/Kalomelektrode) mit 0,1 M Hexacyanoferrat(III)-Lösung titriert. Fehler der Methode $\pm 1\%$. Chem. Anal. (Warsaw) **12**, 973—980 (1967) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Fak. anorg. Chem. Kopernik.-Univ., Toruń, Fak. allg. Chem. landwirtschaftl. Hochschule Olsztyn (Polen).

F. Jančík

Aktivierungsanalyse von Seltenen Erden. II. Bestimmung von Lutetium in Gadolinit. D. L. Massart und J. Hoste. Die Verf. bestimmen das langlebige Lutetium-176 ($T_{1/2} = 3 \cdot 10^{10}$ J.) in Mineralien und Gesteinen nach Abtrennung aller Seltenen Erden (SE) von den Begleitelementen, der Bestrahlung und Trennung der aktivierten SE auf einem Kationenaustauscher [I. Mitt.: Massart, D. L., u. J. Hoste: Anal. Chim. Acta **42**, 7 (1968)] durch Messung der Aktivität des entstandenen Lutetiums-177 ($T_{1/2} = 6,8$ d.). Aus dem Dowex 50-Harz mit α -Hydroxybutyrat als erstem Element eluiertes Lutetium wird jedoch nicht vollkommen von dem nächsteluierten Ytterbium abgetrennt; die Lu- und Yb-Peaks der Elutionskurve überlappen sich bis zu 5%, deshalb wird entweder die rechnerische Korrektur unter der Voraussetzung der Gaußschen Peakform vorgenommen oder die γ -Spektrometrie angewendet (208 keV-Peak für ^{177}Lu und 396 keV-Peak für ^{175}Yb). Weiter ist noch die Korrektur auf Absorption von Neutronen durch anwesendes Gadolinium (negativer Fehler einige Prozent) erforderlich — sie wird mit Hilfe des den SE vor der Bestrahlung zugesetzten Kobaltmonitors durchgeführt und die Korrektur auf ^{177}Lu , das sich aus ^{177}Yb durch β -Zerfall bildet (positiver Fehler über 1% rel. bei einem Verhältnis Yb/Lu ~ 10).

Anal. Chim. Acta **42**, 15—20 (1968). Inst. f. Kernforsch. Univ. Gent, Gent (Belgien). M. Matucha

Abtrennung des Thoriums von Seltenen Erden und anderen Elementen mittels eines Kationenaustauschers in Methanol-Salpetersäure-Trioctylphosphinoxid-Lösungen. J. Korkeš und K. A. Orlandini. Verfahren zur Trennung Thorium/Seltene Erden (S.E.): 1 g Austauscher (Dowex AG 50 W-X8, 100—200 mesh, H^+ -Form, vorgereinigt) wurde mit wenigen Milliliter Elutionslösung [0,1 M Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) in 95 Vol.-% CH_3OH + 5 Vol.-% 12 M HNO_3] vor-

behandelt und in eine entsprechende Säule eingefüllt. 0,5 ml 12 M HNO_3 mit ≤ 100 mg Th + S.E. + andere Elemente wurde mit 9,5 ml CH_3OH gemischt, welches 386 mg TOPO enthielt, und nach 10 min auf die Säule gegeben (Fließgeschwindigkeit ca. 0,35 ml/min). Mehr als 90% des Th läuft durch, die restlichen ca. 10% werden mit 20—30 ml Elutionslösung eluiert, wobei S.E., Erdalkalien, Alkalien usw. auf der Säule fixiert bleiben. Die Trennfaktoren liegen bei 10^2 bis 10^4 , das Verfahren ist für die Abtrennung von Tracer- und mg-Mengen geeignet. Verteilungskoeffizienten für Th, Sc, Yb, Ce(III) und U(VI) für 95% CH_3OH + 5 Vol.-% HNO_3 (bzw. HCl)-Mischungen, die 0,1 M TOPO bzw. Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure enthalten, sind aufgeführt.

Anal. Chem. **40**, 1952—1955 (1968). Chem. Div., Argonne Nat. Lab., Argonne, Ill. (USA). C. Keller

Extraktion der Innerkomplexverbindung von Thorium mit 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolon-5. Z. K. Karalova und Z. I. Pyžova. Die Extraktion wird radiochemisch mit Hilfe von ^{230}Th verfolgt. Das Reagens (PMBP) wird in Form einer Benzollösung verwendet, das Verhältnis der Volumina beider Phasen beträgt 1:1. Es wird der Einfluß der Acidität der wäßrigen Phase, der Konzentration von PMBP in der Benzolphase, der Thoriumkonzentration, sowie der einiger Komplexbildner untersucht. Das Gleichgewicht stellt sich beim Extrahieren von $4 \cdot 10^{-5}$ M Th aus 2 N Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure mit 0,1 M Reagenslösung innerhalb von 5 min ein. Aus Salz- und Salpetersäure wird Th bedeutend leichter ausgeschüttelt als aus Schwefelsäure; das Maximum der Extraktion ($R > 98\%$) beobachtet man bei 0,25—1 N Salz- oder Salpetersäure. Die Extraktionsausbeuten nehmen mit zunehmender Acidität ab. Soll Th aus 2 N Salzsäure quantitativ ($R > 98\%$) extrahiert werden, ist eine PMBP-Konzentration von wenigstens 0,2 M erforderlich; die Gleichgewichtseinstellung beansprucht dann 1 min. Auf Grund der bilogarithmischen Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Th von der PMBP-Konzentration kann der Schluß gezogen werden, daß die Zusammensetzung des Komplexes der Formel ThA_4 entspricht. Bei Verwendung von 2 N Salpetersäure und 0,2 M PMBP-Lösung erzielt man eine quantitative Extraktion, sofern die Th-Konzentration unter $2 \cdot 10^{-3}$ M liegt; beim weiteren Zunehmen der Th-Konzentration sinkt die Extraktionsausbeute.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1564—1566 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). B. Tvaroha

Trennung von Uran und Seltenerdelementen auf sulfoniertem Kationenaustauscher KU-2. III. I. Krawczyk-Obojska. Auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens des Urans(VI) und der Seltenerdelemente(III) in Fluorid enthaltenden Lösungen wird eine neue Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung ausgearbeitet. Das Gemisch wird auf dem sulfonierten Kationenaustauscher KU-2 adsorbiert und Uran(VI) mit 1 N MeF-Lösung (Me = Na, K, NH_4 , H) und die Seltenerdelemente mit 5 N Salzsäure eluiert. So kann man 10^{-5} bis 10^{-1} % Seltenerdelemente (mit Ausnahme von Scandium) von Uran abtrennen. Von den benutzten Elutionslösungen ist KF-Lösung weniger geeignet. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Lösung, die 0,1110 mg U und 0,05 μg /mg Seltenerdelemente enthält, wird mit einem zugehörigen radioaktiven Indicator vermischt, das pH auf 1,75—1,80

mit Salpetersäure eingestellt, mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt und auf einer Kolonne mit 1 g KU-2 (Korngröße 0,25–0,315 mm Wassergehalt 26,21%, Füllungsvolumen 0,50 cm³ × 55 mm) in H⁺-Form chromatographiert (Durchflußgeschwindigkeit 2 ml/min/cm²). Die Kolonne wird mit 50 ml dest. Wasser nachgewaschen. Die Elution von U erfolgt mit 25 ml 1 N MeF, die Kolonne wird wieder mit 100 ml Wasser gewaschen, mit 50 ml 5 N Salzsäure die Seltenen Erden eluiert und mit 50 ml dest. Wasser gewaschen. Die ersten 25 ml des MeF- bzw. HCl-Eluates werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und die Seltenerd-elemente radiometrisch [Krawczyk-Obojska, L.: Chem. Anal. **12**, 225 (1967)] oder spektrographisch bestimmt. Der maximale Fehler der Uranbestimmung neben Gadolinium beträgt etwa 4,6%, der Fehler der Seltenerd-elementbestimmung etwa 12%, im Falle von Ytterbium bis 18,4%.

Chem. Anal. (Warsaw) **13**, 551–556 (1968) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. Isotopenverwendung in Chem. und chem. Technol., Inst. Kernforsch., Warszawa (Polen).

F. Jančík

Neutralisationsanalyse wäßriger Lösungen von Salzen des vierwertigen Urans. V. Baran. Die Bestimmung des Säure- oder Basizitätsgehaltes wäßriger Uran(IV)- oder Uranyl-ionenlösungen kann potentiometrisch ausgeführt werden, wenn Wasserstoffperoxid zugesetzt wird. Hierbei wird jedoch eine bestimmte stöchiometrische Säuremenge frei, so daß in Abhängigkeit der Konzentration des 4–6wertigen Urans (Bestimmung kann polarographisch vorgenommen werden [Kubota, H.: Anal. Chem. **32**, 610 (1960); vgl. diese Z. **179**, 370 (1961)]) eine Korrektur der verbrauchten Titrierlösung vorgenommen werden muß. Außerdem muß die Acidität der Wasserstoffperoxidlösung mit 1 µMol/ml berücksichtigt werden. Neben H₂O₂ wurden u. a. die Maskierungsmittel ÄDTA und (NH₄)₂C₂O₄ untersucht.

Collection Czechoslov. Chem. Commun. **33**, 1561–1569 (1968). Inst. für Kernforschung, Tschechoslowakische Akad. der Wiss., Prag-Řež (ČSSR).

K. Henning

Stufenweise Bildung von Uran(VI)-Komplexen mit sulfonierten Phenolverbindungen. A. Banerjee und A. K. Dey. Die Metallkomplexe von U(VI) mit *Dinatrium-2-naphthol-3,6-disulfonat* und *7-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure* wurden potentiometrisch untersucht. Bestimmt wurden die Protonisierungskonstanten der Liganden und die Stabilitätskonstanten der Uranylkomplexe in 0,1 M Natriumperchloratlösung bei 25°C. Die Komplexbildung wird durch Absinken des pH bei Zugabe der Metalllösung angezeigt. Im Fall des Uranyl-R-Salz (1:1)-Komplexes findet eine Farbänderung zugleich mit der pH-Änderung statt. Der Ligand selbst ist oberhalb pH 2,6 gelb, zwischen 3,9 und 4,9 erscheint eine Orangefärbung, die sich vertieft. Diese Farbe bleibt bis pH 5,3. Über pH 6,45 wird der Komplex zerstört. Der Komplex Uranyl-(R-Salz)₂ ist über den gesamten Bereich gelb.

Anal. Chim. Acta **42**, 473–479 (1968). Chem. Labs., Univ. of Allahabad, Allahabad (Indien).

K. H. Birr

Bestimmung von nichtmetallischen Elementen in Uran, seinen Verbindungen und Legierungen. I. Klusal. Eine ausführliche Übersicht der quantitativen Bestimmungsmethoden von O, H, N, C, F, Cl, Br, J, S, Se, B, Si, P und As

in metallischem Uran, seinen Verbindungen und Legierungen wird gegeben. 288 Literaturhinweise.

Chem. Listy **61**, 1436–1454 (1967) [Tschechisch]. Inst. Kernforschung der Tschechoslowak. Akad. Wiss., Řež bei Prag (ČSSR).

A. Emr

Das voltammetrische Verhalten von Neptunium(VI) in Glutaminsäure an einer rotierenden Kohlelektrode. C. E. Ploek. Es wurde eine reversible Einelektronenstufe zum Np(V) für Glutamatkonzentrationen über 0,1 M zwischen pH 3,8–6,1 und bei einer Glutamatkonzentration über 0,3 M zwischen pH 6,1–10 gefunden. Durch konduktometrische Titrations von Np(VI) mit Natriumglutamat wurde ein Metall/Liganden-Verhältnis von 1:2 gefunden. Für die Analyse des Neptuniums ergab sich eine Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes zwischen 10⁻⁴ bis 10⁻³ M in einer Lösung, die 0,67 M an Natriumglutamat, 0,5 M an Natriumperchlorat war und die mit Perchlorsäure auf pH 5 eingestellt war. Die Standardabweichung bei 21 Bestimmungen betrug 4,2%. Die Reinigung der glasartigen Kohlelektrode erfolgte in der Weise, daß man die Elektrode für 15–30 sec in konz. HNO₃ rotieren ließ. Es wurde ein registrierender Sargent Model XV-Polarograph verwendet. Alle Messungen wurden ohne Dämpfung durchgeführt.

Anal. Chim. Acta **43**, 281–287 (1968). Chem. Res. and Develop., Dow Chemical, Colo. (USA).

K. Cammann

Eine schnelle und spezifische Bestimmung von Plutoniumspuren mit einem registrierenden Spektralphotometer. K. Buijs, B. Chavane de Dalmassy und M. J. Maurice. Plutonium kann nach der angegebenen Methode in Gehalten zwischen 0,2 und 140 mg/l bestimmt werden. Die Absorption des Plutoniums, welches in salpetersaurem Medium mit Silberoxid zum Pu(VI) oxydiert wird, wird in 4 N Salpetersäure bei 831 nm gemessen. Verff. arbeiteten mit einem Beckman DK-2A registrierenden Spektralphotometer mit einstellbarer Spaltbreite und 10 cm-Küvetten. Die Möglichkeit, die Skala aufzuspreizen, wird für unabdingbar gehalten. Stören können Interferenzen anderer Verbindungen mit dem Pu-Peak und die Bildung von Pu-Komplexen. Der Einfluß der störenden Anionen Sulfat, Phosphat, Chlorid, Fluorid und Oxalat wurde gemessen und tabellarisch dargestellt. Desgleichen wurden die durch Mangan und Uran verursachten Störungen aufgezeigt. Die von Uran hervorgerufene Störung ist bis zu 20 g/l unbedeutend.

Anal. Chim. Acta **43**, 409–415 (1968). Euratom, Karlsruhe.

W. Sternik

Die Spektralanalyse von 22 Verunreinigungen im Plutonium mit Hilfe des Niederstrombogens. R. K. Dhumwad, M. V. Joshi und A. B. Patwardhan. Als innerer Standard diente eine salzsaure Lösung von Ammoniumhexachlorostannat (500 µg Zinn/ml) und eine Lösung von Ammoniumtetrachloropalladinat (500 µg Pd/ml). Die Herstellung der Plutoniumproben erfolgte in einer Glove-Box unter vermindertem Druck. Die Substanzen wurden in einer Platinschale mit zweimal in Quarzapparaturen destillierter Salpetersäure aufgelöst, wobei 1 Tr. Flußsäure hinzugefügt wurde, um eine vollständige Auflösung zu erreichen. Die Lösung wurde bis nahe zur Trockne unter einer Infrarotlampe eingedampft und auf 200 ml mit 7,2 M Salpetersäure aufgefüllt. Ein Zusatz von Wasserstoffperoxid hielt Plutonium im 4wertigen Zu-

stand. Man schickt die gesamte Mischung durch einen Ionenaustauscher (10×1 cm, Dowex I-X₄, 50–100 mesh, Nitrat-form), wäscht mit 7,2 M Salpetersäure nach und sammelt das Eluat, das außer den Verunreinigungen noch 400 µg Plutonium enthält, auf. Dieser Lösung fügt man 500 µl Standardlösung (Palladium und Zinn) hinzu und tropft die Lösung auf 100 mg Graphit. Dieser Graphit wird dann in die Graphitelektrode eingefüllt. Als Anregung diente ein Niederstrombogen von 220 V und 10 A, als Spektrograph ein Hilger Quarz- und Glas-Spektrograph. Wellenlängenbereich: 2450 bis 3500 Å; Standardabweichung: 16⁰/₀.

Anal. Chim. Acta 42, 334–337 (1968). Fuel Reprocessing Division, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay 74 (Indien). G. Knerr

Die chromatographisch-extraktive Abtrennung von ²⁴⁹Bk aus hochradioaktiven Lösungen und seine Bestimmung durch γ -Zählung. L. G. Farrar, J. H. Cooper und F. L. Moore. Die Bestimmung von ²⁴⁹Bk bereitet beträchtliche Schwierigkeiten, da einesteiils die β -Maximalenergie sehr niedrig liegt ($E_{\beta\text{max}} = 125$ keV; vgl. ¹⁴C: $E_{\beta\text{max}} = 156$ keV) und andernteils der Anteil der α -Verzweigung mit ca. 0,1⁰/₀ sehr gering ist. Dies erfordert ein sehr reines Bk-Präparat, falls radiochemische Bestimmungsmethoden herangezogen werden. Da aber heute nur sehr geringe ($\leq \mu\text{g}$)-Mengen ²⁴⁹Bk zur Verfügung stehen, scheiden andere Bestimmungsverfahren praktisch aus.

Anal. Chem. 40, 1602–1604 (1968). Anal. Chem. Div., Oak Ridge Nat., Oak Ridge, Tenn. 37830 (USA). C. Keller

Extraktion von Gallium mit Tetraphenylarsoniumchlorid. H. L. Finston und M. S. Rahaman. Man gibt ein zwischen 7,8 µg und 7,8 mg Gallium enthaltendes Aliquot mit 2 ml einer wäßrigen, 0,05 M Tetraphenylarsoniumchlorid-Lösung in eine Extraktionssäule, dazu genügend 6 N Salzsäure, daß beim Verdünnen auf 10 ml eine Acidität von 3 N erhalten wird, und extrahiert durch 10 min Schütteln (18mal/min) mit 10 ml o-Dichlorbenzol. (Zur Bestimmung des Einflusses von Fremdionen werden entsprechende Lösungen vor Säure und Reagens zugegeben.) Nach Trennung der Phasen werden µg-Mengen Gallium spektralphotometrisch mit Rhodamin B bestimmt, mg-Mengen komplexometrisch mit Gallocyanin als Indicator. Eine radiochemische Kontrollbestimmung kann mit Gallium-72 durchgeführt werden. Bei einer Salzsäurekonzentration von $\geq 2,5$ N werden 99,98⁰/₀ Ga extrahiert, und zwar als $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}(\text{GaCl}_4)$. Folgende Ionen stören nicht: Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , MnO_4^- , WO_4^{2-} , Sn^{2+} , PO_4^{3-} und F^- .

Mikrochim. Acta 1969, 78–83. Dept. Chem., Brooklyn Coll., City Univ. New York, Brooklyn, N. Y. 11210 (USA).

W. Czysz

Mikrobestimmung von Thallium in organischen Substanzen. E. A. Terent'eva, E. N. Vinogradova und N. P. Akimov. Zur Bestimmung von Thallium in organischen halogenhaltigen Verbindungen wird eine kombinierte Methode des nassen Aufschlusses mit folgender polarographischer Bestimmung vorgeschlagen. — *Experimentelles.* Die Einwaage von etwa 5 mg Thallium wird in einem kleinen 25 ml-Kjeldahl-Kolben mit 1,5 ml Schwefelsäure (1,84) versetzt und 10 bis 15 min auf 150°C erhitzt. Danach werden 3 Tr. 30⁰/₀ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und bis zur vollständigen Entfernung des Peroxids und Beendigung der Gas-

entwicklung erhitzt. Dann werden etwa 1,5 mg Ferrum reductum zugefügt und bis zur Auflösung erwärmt. Die erhaltene Lösung wird im Maßkölbchen auf 25 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden zu 25 ml 2 N Schwefelsäure gegeben und 5 Tr. 1⁰/₀ige Gelatinelösung zugesetzt. Der Sauerstoff wird mit Reinststickstoff entfernt und an der Quecksilbertropfelektrode von $-0,1$ bis $-0,8$ V gegen GKE polarographiert. Als Standard wird eine Lösung von reinem metallischem Thallium in Schwefelsäure verwendet. Die Analyse zweier Einwaagen dauert 1–1,5 h.

Zavodsk. Lab. 34, 414–415 (1968) [Russisch]. Inst. f. elementorgan. Verb. d. Akad. d. Wiss., UdSSR, u. Staatuniv. Moskau (UdSSR). H. Berge

Bestimmung von Thallium(III) mit dem 2,2'-Bipyridyl-eisen(II)-chelate. K. Kotsuji, Y. Yoshimura und S. Ueda. Beschrieben wird die Extraktion von Thallium(III) mit 2,2'-Bipyridyl-eisen(II)-chelate aus wäßriger Lösung in Gegenwart eines großen Bromidüberschusses in 1,2-Dichloräthan in Form des Komplexes $[\text{Fe}(\text{Bipyridyl})_3/(\text{TlBr}_4)_2]$. (Störungen s. Original.) — *Ausführung.* Man versetzt eine Probe, die bis zu 180 µg Thallium enthält, mit gesätt. Bromwasser und verd. Schwefelsäure, erhitzt auf 90°C bis zur Entfärbung, fügt zu der erkalteten Lösung 5 ml wäßrige $6 \cdot 10^{-2}$ M Kaliumbromidlösung, 1 ml 3 M Natriumacetatlösung und 1 ml Reagens (s. u.), stellt mit verd. Schwefelsäure oder Natronlauge pH 4,5–5 ein, verdünnt auf 25 ml und schüttelt 4 min mit 5,0 ml Dichloräthan durch. Nach 15 min schüttelt man die organ. Schicht mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat durch und mißt die Absorption des Extraktes mit einem Hitachi Modell EPU-2A-Spektrophotometer bei 524 nm gegen eine Blindprobe. — *Reagens.* Eisen(II)-ammoniumsulfat und 2,2'-Bipyridyllösung im Verhältnis 4:1 bei pH 3–5 vermischt; wäßrige $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung.

Anal. Chim. Acta 42, 225–231 (1968). Fac. Education, Fukui Univ., Makinoshima (Japan). L. Johannsen

Titration von TlCl_3 -Lösungen mit SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ und $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ und umgekehrt mit der potentiometrischen und visuellen Methode. W. Wawrzyczek, D. Tylzanowska und A. Jacyk. Die Verf. haben das hohe Redoxpotential des Systems $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ zur quantitativen Bestimmung von Sulfiten, Dithioniten und Pyrosulfiten und umgekehrt zur Bestimmung von $\text{Tl}(\text{III})$ -salzen mit Sulfiten ausgenutzt. Man kann entweder potentiometrisch oder visuell mit KJ- und Stärkezusatz arbeiten. Bei der Titration mit TlCl_3 -Lösung muß man den pH-Wert in der Umgebung des Äquivalenzpunktes bei 5–6 halten, was durch einen Natriumacetatzusatz erzielt wird. Die Potentialeinstellung geht bei der potentiometrischen Titration mit SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ oder $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ -Lösungen sehr rasch vor sich, die Potentialänderung im Äquivalenzpunkt beträgt bei Sulfiten 300–340 mV, bei Dithioniten 550–600 mV und bei Pyrosulfiten 400 bis 450 mV je 0,1 ml Maßlösung. Bei der umgekehrten Titration mit der TlCl_3 -Lösung wird nur im Falle des Pyrosulfits ein kleinerer Potentialsprung (180–220 mV/0,1 ml) festgestellt. Die visuelle Modifikation ist nur im Falle der Titration der $\text{Tl}(\text{III})$ -salze mit Sulfiten, Dithioniten und Pyrosulfiten verwendbar, die umgekehrten Titrations sind wenig genau und reproduzierbar.

Chem. Anal. (Warsaw) 13, 575–581 (1968) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrstuhl allg. Chem. landwirtsch. Hochschule, Olsztyn (Polen). F. Janöik

Spektrophotometrische Bestimmung von Cyanidionen mit Tris-(1,10-Phenanthrolin)-Eisen(II)-trijodid-Ionen-Anlagerungsreagens. J. L. Lambert und D. J. Manzo. Freie Cyanide reagieren in neutraler Lösung in Abwesenheit von starken Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln mit dem sehr unlöslichen Tris-(1,10-Phenanthrolin)-Eisen(II)-trijodid unter Bildung eines roten Komplexes, der ein Absorptionsmaximum bei 514 nm besitzt. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,5 µg CN⁻/ml.

Anal. Chem. **40**, 1354—1355 (1968). Dept. Chem. Kansas State Univ. Manhattan (USA). H. Pohl

Semimikrodiffusionsanalyse zur Bestimmung von Kohlendioxid. H. Seike, I. Shono und Y. Kume. Die Verf. modifizierten und verbesserten die von Charley (1945) und von Conway (1943, 1957) entwickelten Verfahren derart, daß der Variationskoeffizient im Konzentrationsbereich 0,8—65,0 mg Kohlendioxid/ml nur mehr $\pm 0,57\%$ betrug.

Japan J. Nutr. **26**, 79—83 (1968) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Beppu Univ. (Japan). L. Johannsen

Destillative Abtrennung der Kieselsäure. R. Geyer und H. Mücke. Mit dem Aufschluß kann ein einfaches Analysenverfahren verbunden werden. — *Verfahren.* Die Gefäße sind aus Sinterkorund hergestellt, zur Einleitung des Wasserdampfes und als Kühler finden Kupferrohre Verwendung, verbunden wird die Apparatur mit Gummistopfen. Die Cu-Rohre mußten erst nach 100 Destillationen erneuert werden. Diese Apparatur erfordert lange Aufheizzeiten, benutzt werden kann auch eine Silberapparatur. Bei der Verwendung von Schwefelsäure (1:1) und konz. Flußsäure sowie 300 bis 400 mg SiO₂ wurden immer zu niedrige Werte gefunden. Dasselbe gilt für die Verwendung von CaF₂ und Schwefelsäure. Geeigneter ist NH₄F. Zur Destillation gibt man neben der feinst gemörserten Analysesubstanz 40 ml Schwefelsäure (1:1), 10 ml H₂O und etwa 3 g NH₄F in das Destillationsgefäß. Nachdem 80 ml Destillat gesammelt waren, wurde neutralisiert, filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. Davon wurden 20 ml mit 200 ml Methanol versetzt und mit KCl-Lösung titriert. Mit dieser Arbeitsweise läßt sich die Destillationszeit auf 30—40 min verringern.

Z. Chem. **8**, 388—389 (1968). Inst. Anal. Chem., T. H. f. Chem. Leuna-Merseburg, Merseburg. K. H. Birr

Die Gasdichtewaage in der quantitativen Analyse von Gasgemischungen ohne vorherige Trennung der Komponenten. Bestimmung der Kieselsäure. J. G. M. van der Linden und J. J. Steggerda. Will man die Mengen einer Komponente *A* in einem Gasgemisch bestimmen, wobei das Molekulargewicht von *A* von dem der anderen Komponenten und dem des Trägergases möglichst verschieden sein soll, kann man das Gemisch direkt in einer Gasdichtewaage analysieren, sofern *A* ein Hauptbestandteil des Gemisches ist. Als Beispiel wird die Analyse von SiF₄ aus Kieselsäure mit einem N₂/H₂-Gasgemisch (Molgewicht der Mischung 20,0) beschrieben. Die Standardabweichung liegt bei den Versuchen bei 2,5%. Linearität wird von 10—14 mg Kieselsäure festgestellt.

Anal. Chim. Acta **41**, 355—360 (1968). Dept. Inorg. Chem., Univ. Nijmegen, Nijmegen (Niederlande). C. Hesse

Triphenyltetrazoliumchlorid als Reagens in der analytischen Chemie. 8. Tüpfelreaktion für Zinn(II). A. Alexandrov und P. Vassileva-Alexandrova. In schwach alkalischem Milieu reduziert Zinn(II) Triphenyltetrazoliumchlorid zu rotem Triphenylformazan. Der Nachweis kann auf Filterpapier unter Ausschluß von Sonnenlicht ausgeführt werden. Die Empfindlichkeit beträgt 0,6 mg/ml und die Grenzkonzentration 1:1700. Eisen(II) stört den Nachweis.

Mikrochim. Acta **1968**, 1189—1191. Ecole Normale Supérieure, Plovdiv (Bulgarien). K. Henning

Analyse der Telluride von Blei und Zinn durch automatische Titration. J. C. Cornwell und K. L. Cheng. Verf. entwickeln automatische potentiometrische ÄDTE- und Redox-titrationen für die Analyse von Blei- und Zinntelluriden. Die Genauigkeiten liegen zwischen 0,1 und 0,2%. — *Verfahren.* Bei allen Verfahren wird ein Radiometer K 401 mit einer Kalomelelektrode als Vergleichselektrode benutzt. Zur komplexometrischen Blei- und Zinntitration wird eine Radiometer P 901-Quecksilberelektrode, zur Tellurbestimmung eine Sargent S-30440-Platinringelektrode benutzt. Genaue Arbeitsanleitung im Original.

Anal. Chim. Acta **42**, 189—197 (1968). Lincoln Lab., MIT, Lexington, Mass. 02173 (USA). K. H. Birr

Polarographische Bleibestimmung aufgrund des Reduktionsstromes von Bleidioxid. L. G. Rutberg und N. G. Čovnyk. Es wird eine Methode der anodischen Oxydation von Blei(II) an der rotierenden Graphitelektrode und die kathodische Reduktion der Oxydationsprodukte beschrieben. In 0,1 M Lauge findet der Elektrodenprozeß $\text{HPbO}_2^- + \text{OH}^- = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$ bei +0,5 V statt. Vor der Verwendung wird die Elektrode bei -0,3 V depolarisiert. Durch Oxydation der Blei(II)-ionen können an der Elektrodenoberfläche Niederschläge der Hydrolyseprodukte von Blei(IV)-ionen angereichert werden, wodurch sehr geringe Bleikonzentrationen voltammetrisch erfaßt werden können. Ni, Cu und Sb in 50—100fachem Überschuß stören die Bestimmung nicht. — Zur Bestimmung von Blei in Nickelnitrat werden 5 g Nickelnitrat in 30 ml Wasser gelöst und mit 0,1 N Salpetersäure ein pH-Wert von 3 eingestellt. Die Lösung wird in die Zelle gebracht und bei +1,6 V (gegen GKE) 5 min an der rotierenden Graphitelektrode angereichert. Dann wird bei ruhender Elektrode und Lösung bei +1,1 V die Nulleinstellung des Schreibers abgewartet. Dabei wird der an der Elektrode adsorbierte Sauerstoff abgelöst. Die Polarisationskurve der reduktiven Auflösung von Bleidioxid wird im Intervall von +1,1 bis +0,5 V registriert. Die Konzentration wird nach der Zusatzmethode oder aus Eichkurven ermittelt. Die Empfindlichkeit liegt bei $5 \cdot 10^{-5} \%$.

Zavodsk. Lab. **34**, 781—784 (1968) [Russisch]. Luftfahrt-Inst. Kuibischev (UdSSR). H. Berge

Eine neue katalytische Titanreaktion und ihre Anwendung für die Bestimmung von Mikromengen Titan. V. A. Litvinenko. Es wird eine neue katalytische Reaktion für die qualitative und quantitative Ti-Bestimmung beschrieben. Die Reaktion beruht auf der beschleunigten Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation von J⁻-Ionen mit H₂O₂ in Anwesenheit von Titan. Die katalytischen Fähigkeiten des Ti(IV)-Ions sind durch die Bildung eines katalytisch aktiven

Ti-Peroxid-Komplexes bei pH 2–5 bedingt. Quantitativ können 0,5 µg Ti bestimmt werden. Die Empfindlichkeit beträgt $1,5 \cdot 10^{-7}$ M/l entsprechend 0,007 µg Ti/ml. — *Arbeitsweise.* In einem 25 ml-Meßkolben werden 5 ml 0,012 M H₂O₂-Lösung; 0,25–2,5 ml Ti-Salzlösung; 2 ml Monochlor-essigsäure-Pufferlösung pH 3,8 und 2 ml 0,2%ige Stärkelösung zusammengegeben. Die in der Ti-Lösung enthaltene HCl wird vorher mit 0,2 N NaOH neutralisiert. Diese Lösung wird auf 18–19 ml mit Wasser verdünnt und nach Zugabe von 5 ml 0,001 M KJ-Lösung mit Wasser aufgefüllt. Die Extinktion wird mit einem FEK-N-57-Photocolorimeter-Nephelometer bei 610 nm in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 20 mm gemessen. Es werden 1,25–12,5 µg Ti/ml bestimmt. Die Empfindlichkeit ist 0,05 µg/ml bei einer Genauigkeit von $\pm 5\%$. Der Einfluß anderer Ionen wird untersucht.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1807–1812 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechn. Institut Kiev (UdSSR). T. Neustadt

Gravimetrische Bestimmung von Titan mit Morin. F. Bosch-Reig. Man arbeitet in schwefelsaurem, salzsaurem oder essigsaurem Medium von bestimmter Acidität. — *Ausführung.* A. In schwefelsaurem Medium. Man versetzt die Probelösung, die in 10 ml etwa 0,01 g Titan enthält, mit soviel 3 N Schwefelsäure, daß eine Acidität von höchstens 0,05 N hergestellt wird, verdünnt mit Wasser auf 150 ml, versetzt mit 30 ml 0,5 M alkal. Morinlösung (Morin wird in etwa 30 fachem Überschuß gegenüber dem vermuteten Titangehalt hinzugefügt), erhitzt, bis das Gemisch 1 min gekocht hat, läßt erkalten, filtriert nach 12 h durch Papier, wäscht viermal mit 0,05 N Schwefelsäure und glüht das entstandene Titandioxid bei 900°C bis zur Gewichtskonstanz. — B. Bestimmung in salzsaurem oder essigsaurem Medium liefert unbefriedigende Resultate.

Inform. Quím. Anal. **22**, 153–155 (1968). Zoll-Zentrallabor., Madrid (Spanien). P. Haas

Spektralphotometrische Bestimmung von Zirkonium mit 2-(1-Hydroxy-4,6-dinitro-2-phenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonat (Picramin CA) als Farbreagens. S. S. Goyal und J. P. Tandon. In saurer wäßriger Lösung wird ein Komplex (Zr/Ligand 1:2) gebildet. Die Ergebnisse sind besser als mit Picramin R. Die Darstellung des Farbreagens wird beschrieben. — *Ausführung.* Eine salzsaure Probe mit 10–70 µg Zirkonium wird mit 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ M wäßriger Farbstofflösung versetzt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die Salzsäureendkonzentration soll 0,5 M sein. Nach 2 h wird die Absorption bei 570 nm gegen eine Reagenblindprobe gemessen. — Das Beersche Gesetz wird von 0,4 bis 2,8 ppm Zr eingehalten. Die Standardabweichung wird mit 1,8% angegeben. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt $2,4 \cdot 10^4$, die Empfindlichkeit 0,0038 µg Zr/cm² für eine Absorption von 0,001. Kupfer(II), Niob(V), ÄDTA, Fluorid, Sulfat, Tartrat, Citrat u. a. Ionen, die mit Zirkonium(IV) Komplexe bilden, stören die Bestimmung.

Talanta **15**, 895–899 (1968). Chem. Labs., Univ. Rajasthan, Jaipur (Indien). A. Schmidt

Dithizon als Indikator bei der komplexometrischen Zirkoniumtitration. M. Goldstein. Das Verfahren umfaßt die Bestimmung von Zirkonium mit ÄDTA in salzsaurem Lösung und die Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Zink-

sulfat in Gegenwart von Dithizonindikator. Das Verfahren läßt sich auf die Bestimmung von Zirkonium allein in Form von Pulver oder Trockenmittel und auf die Bestimmung neben Nickel in Legierungen anwenden. In letzterem Falle erfolgt doppelte Titration mit demselben Titrationsmittel mit und ohne Zusatz von Kaliumfluorid. Etwa vorhandenes Eisen(III) muß mit Hydroxylammoniumchlorid reduziert werden. Der Fehler liegt unterhalb 1%. — *Ausführung.* Man versetzt 25 ml Lösung mit 25 ml 0,025 M ÄDTA-Lösung, 50 ml 50%igem Äthanol, etwa 0,3 g Dithizonindikator (0,2 g + 100 g Natriumchlorid) und tropft bis zur Gelbfärbung Ammoniak (1:1) zu. Dann fügt man 10 ml Pufferlösung pH 4,5 zu (60 ml Eisessig + 77 g Ammoniumacetat + 94 ml Wasser) und titriert mit Zinksulfatstandard (7,2 g/l) nach Rosa. In Gegenwart anderer Elemente, z. B. von Nickel, titriert man nach Zugabe von 5 ml 25%iger Kaliumfluoridlösung (Entfärbung) nochmals mit Zinksulfat nach Rosa.

Chim. Anal. (Paris) **50**, 592–596 (1968). Ministère Défense, Tel-Aviv (Israel). L. Johannsen

Gravimetrische Zirkoniumbestimmung mit 3-Nitrophthalsäure. S. Geetha und P. T. Joseph. Zirkonium kann in seinen reinen Salzen und in Zirkonerzen mit einer 0,05–0,3 N salzsauren Lösung von 3-Nitro-phthalsäure mit gleich gutem Ergebnis wie mit Mandelsäure gravimetrisch bestimmt werden. Nur Aluminium(III), Eisen(III), Fluorid und Sulfat stören diese Bestimmung. — *Ausführung.* 20 ml 0,25 N Zirkonylchloridlösung in HCl auf 100 ml verdünnen, mit 100 ml siedender 5%iger 3-Nitrophthalsäurelösung unter Rühren versetzen und weitere 3 min erhitzen. Nach dem Abkühlen und Absitzen (1 h) filtriert (Whatman Nr. 42) man den Niederschlag, wäscht mit siedender 0,1%iger Lösung von 3-Nitro-phthalsäure in 0,05 N Salzsäure, trocknet und glüht zur Gewichtskonstanz.

Indian. J. Chem. **5**, 169 (1968). Dept. Chem. Univ. Kerala, Trivandrum (Indien). L. Johannsen

Optische ¹⁵N-Analyse aus Proben mit geringem Stickstoffgehalt mit Hilfe einer Mischung von Helium und Xenon, die die Entladung in einer elektrodenlosen Röhre erleichtern. J. A. Goleb und V. Middelboe. Die Autoren beschreiben eine spektralanalytische Methode zur Bestimmung von Stickstoff-15, den sie mit Xenon und Helium gemeinsam in ein 8–10 cm langes Quarzrohr (2 mm i. Ø) einfüllen. Die Anregung der Gase erfolgte durch einen 100 Mc-Generator von ca. 50 W. Das Licht wird mit einer 64 mm-Linse auf einen 100 µ breiten und 9 mm hohen Spalt fokussiert. Aufgezeichnet wurde mit einem Photomultiplier. Zur Reduzierung der Dopplerbreite wurde Luftkühlung der Röhre angewendet. Das mittlere natürliche Vorkommen, welches mit 0,2 µg-Proben ermittelt wurde, betrug 0,370–0,005 At-%. Das Verfahren wurde auch auf Untersuchung von Pflanzenmaterial und flüssige Proben (Ammoniumchloridlösung) angewendet.

Anal. Chim. Acta **43**, 229–234 (1968). International Atomic Energy Agency, Seibersdorf Lab. N. Ö. (Österreich).

G. Knerr

Extraktion von Säuren mit Aminien. VI. Extraktion der Salpetersäure mit Tri-n-octylamin (TOA). M. Mrnka und J. Čeleda. Die bei der Extraktion von HNO₃ mit TOA-Lösung in Benzol erhaltene organische Phase wird unter-

sucht. Mit Hilfe von analytischen, spektroskopischen und kryoskopischen Methoden wird die überstöchiometrische Extraktion der Säure geklärt. Die cyclischen Polymeren von Aminosalzen wirken als Basen, die fähig sind, mit ihren Anionenteilen weitere Säureprotonen zu entnehmen und Moleküle durch Wasserstoffbrücken zu binden. Dabei entstehen die Nebenketten $-\text{HONO}_2-\text{HONO}_2-\text{H}_3\text{O}^+-\text{NO}_3^-$, die zur Ringbildung fähig sind. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie in früher erschienenen Arbeiten [Chem. Průmysl 18, 360 (1968)]. Der untersuchte Konzentrationsbereich der HNO_3 ist 0,39–11,5 Mol/l, die Konzentration von TOA in Benzol 0,5 Mol/l. In dem Extraktionsverlauf stellt sich das HNO_3/TOA -Verhältnis auf 1:1 rasch ein. Danach steigt das Verhältnis in der organischen Phase bis auf 3:1. Solange die Konzentration der extrahierten HNO_3 in der wäßrigen Phase unterstöchiometrisch ist, ist die Extraktion vollständig. Bei höheren HNO_3 -Konzentrationen bleiben bestimmbare Mengen in Lösung. Bei $c_{\text{HNO}_3} = 6-7$ Mol/l ist das Verhältnis $\text{HNO}_3/\text{TOA} = 2:1$ und bei noch konzentrierterer HNO_3 nahe 3:1. Der große Anstieg des Verhältnisses HNO_3/TOA bei $c_{\text{HNO}_3} = 4-5$ Mol/l deutet an, daß die überstöchiometrischen Anteile der Säure in hydratisierter Form extrahiert werden.

Chem. Průmysl 18, 572–579 (1968) [Tschechisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Lehrst. f. Kernbrennst. u. Radiochemie, Techn. Hochsch., Prag (ČSSR). T. Neustadt

Bestimmung von Phosphor und Silicium nebeneinander mit einer IR-spektroskopischen Methode. L. I. Lebedeva und M. I. Ptuškina. Mit einem Acetophenon/Chloroform-Gemisch (4:1) werden die komplexen Säuren aus einer salzsäuren Lösung extrahiert und die IR-Spektren der Extrakte aufgenommen; die analytischen Banden liegen bei 1060 cm^{-1} für Phosphor und bei 906 cm^{-1} für Silicium. — *Arbeitsweise.* In einem 25 ml-Meßkolben wird ein Aliquot der neutralen Probelösung mit 8 ml 20%iger Natriummolybdatlösung sowie 2,5 ml 6 N Salzsäure bei der Siliciumbestimmung, bzw. mit 4,5 ml 6 N Salzsäure bei der Phosphorbestimmung versetzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und 20 min stehen gelassen. In Anwesenheit beider Elemente läßt man zuerst den Siliciumkomplex und dann bei höherer Salzsäurekonzentration auch den Phosphorkomplex sich ausbilden. Die Extraktion wird aus 1,2–1,4 N Salzsäure für Phosphor und aus 1,8–2,0 N Salzsäure mit dem Extraktionsmittel portionsweise — bis dieses nicht mehr gefärbt wird — vorgenommen. Die gesammelten Extrakte fällt man mit dem Acetophenon/Chloroform-Gemisch auf 10 ml auf und mißt in einer 0,1 mm-Küvette. Über die Störungen wird nicht berichtet, im Anwendungsbereich 10–100 μg Si und 30–250 μg P/ml Extrakt liegen die relativen Bestimmungsfehler unter $\pm 6\%$.

Zavodsk. Lab. 34, 674–678 (1968) [Russisch]. Leningrader Staatl. Univ. A. A. Zdanov, Leningrad (UdSSR).

M. Matucha

Getrennte titrimetrische Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit. P. K. Norkus und R. M. Markevičienė. Hypophosphit und Phosphit reduzieren Kupfer(II) in salzsäuren Lösungen von 6 N bzw. 2–6 N HCl zu Kupfer(I). Das Kupfer liegt dabei in Form der Komplexe CuCl_4^{2-} und CuCl_3^- vor. In Gegenwart von 0,5–1 g Kupfer(II)-chlorid verläuft die Oxydation von Hypophosphit schon bei Zimmertemperatur während 2–3 min quantitativ. Phosphit reagiert bei Zimmertemperatur nur langsam, die Oxydation zu Phosphat wird aber in der Siedehitze in einigen Minuten voll-

endet. Bei der Bestimmung von Hypophosphit wird das resultierende CuCl_2^- mit 0,1 N Cerium(IV)-sulfat, Bichromat oder Vanadat unter kräftigem Mischen titriert. Man benutzt eine potentiometrische Anzeige des Äquivalenzpunktes mit einer Platin-Graphit-Elektrodenkette bzw. Ferroin als Indicator bei der visuellen Titration bis zum scharfen Farbumschlag zu rein Grün. Die anschließende Reaktion des dabei entstehenden Phosphits verursacht aber schon 5 min nach dem Start der Reaktion auch bei Zimmertemperatur einen merkbaren Fehler. Deshalb analysiert man Proben mit höchstens 1 mMol Hypophosphit und läßt das Gemisch mit CuCl_2 höchstens 3 min stehen. Bei der Bestimmung von Phosphit wird das resultierende CuCl_2^- mit Eisen(III)-ammoniumsulfat umgesetzt und erst das Eisen(II) wie oben titriert. Bei der visuellen Titration mit Ferroin muß vorher gekühlt werden. Die Methode ist gut anwendbar für die Kontrolle der Bäder für die galvanische Vernickelung, die außer Nickel auch noch Acetat, Citrat, Formiat, Fluorid und Ammoniumsalze enthalten.

Ž. Anal. Chim. 22, 1527–1531 (1967) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Chemie u. chem. Technol. der Litauer Akad. d. Wiss., Vilnius (UdSSR). L. Sommer

Phototurbidimetrische Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure. N. D. Podobed und M. F. Tjupina. Die besten Bedingungen (beständige, rasch entstehende Suspensionen von reproduzierbarer und maximaler Lichtabsorption) werden beim Fällen von Phosphationen mit Magnesiumsulfat in ammoniakalischem Milieu, mit Wismutylperchlorat und Bleiacetat festgestellt, und zwar in An- oder Abwesenheit von Äthanol sowie von anderen Reagentien. — Für das *Ammoniummagnesiumphosphatverfahren* ergeben sich in Gegenwart von $6,2 \cdot 10^{-3}$ g NH_3/ml als optimal 10% Äthanol (Volumen) und $2 \cdot 10^{-4}$ N Mg-Ionen im Endvolumen. Die Eichkurve ist linear und es können $1 \cdot 10^{-6}$ g $\text{PO}_4^{3-}/\text{ml}$ erfaßt werden. — Beim *Wismutperchloratverfahren* liegt das Optimum der Äthanolkonzentration bei 20%. Die Kristallisation vollzieht sich aber langsam (45 min), bessere Versuchsbedingungen liegen bei niedrigeren pH-Werten vor (bei pH 2,5; 5 min), allerdings unter gleichzeitiger Empfindlichkeitsabnahme. Die Empfindlichkeit ist auch sonst sehr niedrig (größenordnungsgemäß 10^{-5} g $\text{PO}_4^{3-}/\text{ml}$). Am geeignetsten ist das *Bleiacetatverfahren*. Eine Äthanolzugabe scheint hier eher nachteilig zu sein. Bestes Fällungsmilieu ist 0,88 N Acetatpufferlösung von pH 5,5 bei der Bleiacetatkonzentration 0,05 N. Der Kristallisationsvorgang ist dann in 4–5 min vollendet, die Eichkurve ist linear. Der relative Fehler übersteigt nicht 8% bei der niedrigsten noch analysierbaren Phosphorkonzentration ($5,6 \cdot 10^{-8}$ g/ml) oder 2%, wenn die Phosphorkonzentration größenordnungsgemäß 10^{-7} g/ml beträgt. Ein 1000facher Überschuß von Sulfationen stört nicht unter den genannten Arbeitsbedingungen, ebenfalls stören nicht Mg, Ca, Ba sowie ein 50facher Überschuß an Chloridionen. Al^{3+} , Fe^{3+} und Zn^{2+} stören, weil sie die Niederschlagsbildung infolge einer Komplexbildung behindern.

Ž. Anal. Chim. 23, 1573–1576 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechn. Inst., Volgograd (UdSSR).

B. Tvaroha

Trennung von Polyphosphaten durch Anionenaustausch-Dünnschicht-Chromatographie. J. M. Tanzer, M. I. Krichevsky und B. Chassy. Die Verf. beschreiben ein rasches, ein-

faches Verfahren zur Trennung mehrerer linearer und cyclischer Phosphate durch eindimensionales Entwickeln der Dünnschichtplättchen und zugleich zur Bestimmung der annähernden Kettenlänge der Bestandteile von Polyphosphatgläsern. Als Schicht dient polyäthyleniminimprägnierte, mikrokristalline Cellulose (250μ). Die besten Ergebnisse wurden mit 0,10–0,30 M Lithiumchloridlösungen erzielt; jedoch für Kettenlängen der Größenordnung 20 wird 1,6 M Lithiumchloridlösung, für Kettenlängen von 174 3,0 M Lithiumchloridlösung benötigt. Kennzeichnung mit ^{14}C und ^{32}P ermöglicht die Aufklärung der Zusammensetzung biosynthetischer Polyphosphate. — *Ausführung.* Die Schicht wird mit der zu untersuchenden Lösung (0,20–0,25 μg Phosphat) betupft, die Plättchen 30 min lang in bedeckte Batteriegläser mit je 300 ml verschieden konz. Lithiumchloridlösungen bei 22–25°C getaucht und dann luftgetrocknet. Zum Entwickeln werden sie mit Hanes-Isherwood-Reagens besprüht und dann in einem Ofen bei 150°C getrocknet. Nach der Reduktion zu Molybdänblau im UV-Licht setzt man sie Ammoniakdämpfen aus.

J. Chromatog. **38**, 526–531 (1968). Nat. Inst. Health Bethesda, Md., and Georgetown Univ., Washington, D. C. (USA). L. Johannsen

Wismut(III)-titration mit Diäthylthiocarbamidat und Farbindicatoren. A. K. Babko und Yu. K. Tselinsky. Über die Bestimmung von Wismut in Gegenwart von Zn, Cd, Al, La, Ti, Zr, Pb, Th, V, Nb, Ta, sowie Cl^- , F^- , SCN^- , NO_3^- und SO_4^{2-} im 180–1000fachen Überschuß mit Diäthylthiocarbamidat (DDK)-Lösung wird berichtet. — *Arbeitsweise.* Eine Bi_2O_3 -Probe von 0,2–0,5 g mit 10 der oben genannten Verunreinigungen wird in Salpetersäure gelöst, in einen Maßkolben übergeführt und aufgefüllt. Für die Titration werden 10 ml abpipettiert, 10 ml Wasser und 60 ml Aceton oder Alkohol zugegeben, gut durchmischt und mit NH_3 -Wasser neutralisiert. Der pH-Wert von 1–3 wird mit Universalindikatorpapier eingestellt. Nach der Indicatorzugabe (Dithizon oder Mischindicator Dithizon + Methylblau) wird mit $1,3 \cdot 10^{-3}$ M DDK-Lösung bis zum Umschlag nach Smaragdgrün titriert. — Nach dieser Methode konnten 5 mg Bi in Gegenwart der obengenannten Überschüsse mit guter Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Von 10 Wismutpräparaten wurde der Bi-Gehalt nach der beschriebenen Methode und parallel komplexometrisch bestimmt und sehr gute Übereinstimmung erzielt.

Ž. Anal. Chim. **23**, 547–551 (1968). Staatl. Univ. Kiew, Donecker Filiale Allunionsforschungsinstit. chem. Reagentien u. Reinststoffe (UdSSR). H. Hoffmann

Photometrie von Vanadium mit Dimethylaminoäthanthiol (DÄT). F. Bermejo Martínez und E. Méndez Doménech. Als Grundlage dient das Absorptionsmaximum des Reaktionsproduktes von V^{5+} mit DÄT-HCl bei 420 nm. Im Absorptiometer wird das Beersche Gesetz zwischen 2,1 und 37,5 $\mu\text{g V}^{5+}/\text{ml}$ befolgt, im Spektrophotometer zwischen 2,13 und 26,82 $\mu\text{g V}^{5+}/\text{ml}$. — *Ausführung.* Man pipettiert einen aliquoten Teil der V^{5+} enthaltenden Probelösung in einen 25 ml-Meßkolben, versetzt mit 3,5 ml DÄT-HCl-Lösung (s. u.) auf je 10 $\mu\text{g}/\text{ml V}^{5+}$ und so viel 1 M Natronlauge, daß pH ~ 7 erreicht wird, fügt 5 ml Puffer (s. u.) hinzu und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Man bestimmt die Absorption spätestens nach 10 min entweder in einem Spekker H 760-Absorptiometer mit Filter Ilford

Nr. 601 oder in einem Beckman DU-Spektrophotometer unter Verwendung von Vitreosilkvetten (Schichtdicke 1 cm) gegen dest. Wasser bei 20°C. Die molare Absorption des Farbkomplexes ist 588. — Tabellen störender Anionen und Kationen sowie Kurven im Original. Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} und Ca^{2+} bilden Fällungen, nach deren Abfiltrierung obige Analyse ausgeführt werden kann. — *5%ige DÄT-HCl-Lösung.* 5 g 98%iges DÄT-HCl (Evans Chemetics), mit dest. Wasser zu 100 ml gelöst. — *Pufferlösung pH 7,80 nach Clark und Lubs.* Man mischt 452 ml 0,1 M Natronlauge mit 500 ml 0,1 M Monokaliumdihydrogenphosphatlösung und füllt zum Liter auf.

Inform. Quím. Anal. **22**, 169–176 (1968) [Spanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. Anal. Chem., Naturw. Fak., Santiago de Compostela (Spanien). P. Haas

Vanadox, ein neues Reagens zur photometrischen Bestimmung von Vanadium. N. S. Frumina, I. S. Mustafin, M. L. Nikurashina und M. K. Vechera. Verf. prüften eine Reihe von Diphenylaminderivaten auf ihre Eignung zur Vanadiumbestimmung in Stählen, Hochtemperaturlegierungen und Ferrotitanerzen. Die besten Ergebnisse wurden mit Vanadox (2,2'-Dicarboxy-diphenylamin) erzielt, dessen Komplex mit Vanadium(V) im Bereich von 5–80 $\mu\text{g V}/25 \text{ ml } 24 \text{ N}$ Schwefelsäure eine lineare Eichkurve ergab. Bis 50 mg Fe(III) , Mn(II) , Ni , Co(II) , Cu(II) , Mo(VI) und W(VI) stören nicht, mehr als 3 mg Cr(III) und Nb(V) verursachen zu hohe Werte, Ce(IV) stört, wenn es in mehr als der zweifachen Menge von V anwesend ist. — *Arbeitsweise.* Hochtemperaturlegierungen, hochlegierte Stähle. Man löst 0,4–1 g der Probe in 30 ml Königswasser, gibt 20 ml 9 M Schwefelsäure zu, engt bis zum Auftreten von SO_2 -Dämpfen ein und läßt abkühlen. Nach Zugabe von 20–30 ml Wasser und 1 bis 2 Tr. 30%igem H_2O_2 [zur Reduktion von Cr(VI)] erhitzt man zum Sieden, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit heißem Wasser nach und füllt Filtrat und Waschlösung in einem 100 ml-Meßkolben auf. Ein 2 ml-Aliquot wird tropfenweise mit 0,1 N Permanganatlösung versetzt, bis die auftretende Rosafärbung wenigstens 3 min anhält, mit 0,05 M Natriumnitratlösung entfärbt und sofort danach 0,3–0,5 g Harnstoff zugegeben. Man überführt in ein 25 ml-Meßkölbchen, gibt 12 N Schwefelsäure bis unterhalb der Marke sowie 0,2 ml 0,1%ige Vanadoxlösung zu und füllt mit der Schwefelsäure zur Marke auf. Nach 5 min mißt man die Absorption in 10 mm-Küvetten bei 610 nm gegen dest. Wasser. — Zur Bestimmung von V in Ferrotitanerzen muß die Probe vorher mit Natriumperoxid aufgeschlossen werden. Die in einer Tabelle aufgeführten Analyseergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten von gesicherten Standardproben.

Talanta **16**, 138–143 (1969). Dept. Anal. Chem., N. G. Chernyshevsky-Universität, Saratov (UdSSR). W. Czysz

Die turbidimetrische Bestimmung von Sulfat ohne Gebrauch von Zusätzen. J. W. Wimberley. Die Methode hat gegenüber früheren Vorschriften, die Zusatzreagentien erfordern [Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 11th Ed., American Public Health Ass. Inc., New York, S. 241–242], den Vorteil einfacherer Handhabung und geringeren Reagensverbrauches. Außerdem sind die trüben Lösungen über längere Zeit stabil. — *Aufnahme der Standardkurven.* 25 ml-Standard Sulfatlösung (10–100 ppm Sulfat) werden in einem verschließbaren 50 ml-Zylinder mit

einer Spatelspitze (0,25 g) $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (20–30 mesh) versetzt und 30 min geschüttelt. Etwa 20 min bis spätestens 2 h danach wird der Zylinderinhalt erneut durch mehrfaches Umkehren des Gefäßes durchmischt und die Absorption der trüben Lösung bei 480 nm gegen dest. Wasser gemessen. — Die Bestimmung der Proben erfolgt in gleicher Weise.

Anal. Chim. Acta **42**, 327–329 (1968). Res. Dev. Dept., Continental Oil Co., Ponca City, Okla. (USA). M. Mengel

Spektralanalytische Bestimmung von S, Cl und Br in Lösungen mit Hilfe von Niedervoltfunken. I. A. Berzin und A. L. Korpušev. Es wurden die Empfindlichkeit und die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von S, Cl und Br nach drei verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht und verglichen. *Die erste Methode* wird mit einem Capillarfulgurator vorgenommen. Die besten Ergebnisse werden mit einem Niedervoltfunken von $C = 80 \text{ mF}$, $L = 30$, $i = 6 \text{ A}$, $U = 220 \text{ V}$, und einem Widerstand der Aktivatorzelle von 400 Ohm erreicht. Der Spalt mit der Breite von 0,1 mm wird mit einem Einlinsen Kondensator 20 sec belichtet. Die analytischen Linien sind S II 5453,88 Å, Cl II 4819,46 Å, Br II 4785,50 Å. Wenn man mit Niedervoltfunken arbeitet, wird die Empfindlichkeit bei S dreifach, bei Cl und Br zehnfach erhöht. — *Die zweite Methode*, die untersuchte Lösung auf die Oberfläche der Elektrode zu bringen, ist die Anwendung einer Cu-Scheibe. Diese Scheibe ($\varnothing 25 \text{ mm}$, Dicke 2 mm, Drehgeschwindigkeit 2 U/min), taucht mit dem unteren Teil in die zu untersuchende Lösung. Die obere Elektrode ist auch hier eine Cu-Stange von $\varnothing 5 \text{ mm}$. Es wurde die Möglichkeit untersucht, die Empfindlichkeit durch gleichzeitige Elektrolyse der zu bestimmenden Elemente zu erhöhen. Dadurch gewinnt man eine Empfindlichkeitserhöhung bei S um eine, bei Cl und Br um zwei Zehnerpotenzen. — *Analyse des trockenen Restes auf der Spitze der Elektrode.* Als Elektroden werden Cu-Stäbe (Länge 20 mm und $\varnothing 5 \text{ mm}$) benutzt. In der unteren Elektrode befindet sich eine Bohrung von $\varnothing 3,5 \text{ mm}$ und einer Tiefe von 3 mm. In die Bohrung wird 0,03 ml der Lösung eingebracht, die man bei 70–80°C abdampft. Es wird mit einem ISP-51 Spektrographen ($F = 270$) gearbeitet. Die größte Empfindlichkeit liefert die Methode mit dem Niedervoltfunken, wenn die Probe bei gleichzeitiger Elektrolyse auf die rotierende Cu-Scheibe aufgebracht wird. Hier beträgt der mittlere quadratische Fehler 10–15%. Bei der Methode mit dem Capillarfulgurator und der gleichzeitigen Elektrolyse beträgt dieser Fehler 15–20% und bei Analyse des trockenen Restes auf der Spitze der Elektrode 20–30%.

Zavodsk. Lab. **34**, 1316–1318 (1968) [Russisch]. T. Neustadt

Verwendung der Reaktion von Jodiden mit Brillantgrün oder Malachitgrün zur spektralphotometrischen Bestimmung von Selenmikromengen. E. I. Ramanauskas und A. K. Šuljunene. Die Methode beruht auf der Reaktion von Se(IV) und Jodid in saurem Milieu; das überschüssige Jodid reagiert mit den Farbstoffen und auf diese Weise kann Se indirekt bestimmt werden. Als optimal wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen. In einen 25 ml-Meßkolben gibt man eine Se(IV) enthaltende Eich- oder analytische Probe, 1 ml 4 N Salzsäure und 3 ml 0,0422 M KJ-Lösung. Nach 3 min neutralisiert man mit einer Natriumacetatlösung auf pH 3,9, fügt 3 ml 0,0004 M BG- oder 1 ml 0,0004 M MG-Lösung hinzu, füllt zur Marke auf und mißt nach 3 min die optische Dichte bei 630 nm (BG) oder 620 nm (MG) in 10 mm-Küvetten.

Die Eichkurven sind linear im Konzentrationsbereich 0,02 bis 0,80 $\mu\text{g Se/ml}$ (BG) oder 0,02–1,20 $\mu\text{g Se/ml}$ (MG). Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,008 $\mu\text{g Se/ml}$ (BG) oder 0,007 $\mu\text{g Se/ml}$ (MG). Die Ionen Ni^{2+} , Co^{2+} , Te^{4+} , Br^- , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} stören nicht, Pb^{2+} und Sn^{2+} bis zu einem 100fachen Überschuß, Sb^{3+} , Hg^{2+} , Hg^+ , Ag^+ , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} und S^{2-} auch nicht, wenn in einem zehnfachen Überschuß vorhanden.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1859–1860 (1968) [Russisch]. [Mit engl. Zus.fass.] Kapsukas staatl. Univ., Vilnius (UdSSR).

B. Tvaroha

Untersuchungen zur analytischen Chemie des Selen: Photometrische Bestimmung mit 2-Mercaptobenzoesäure.

M. S. Cresser und T. S. West. Selen(IV) bildet mit 2-Mercaptobenzoesäure einen 1:3-Komplex, der eine schnelle und empfindliche Bestimmung in saurer Lösung nach Extraktion mit Essigsäureäthylester erlaubt. — *Ausführung.* Maximal 18 ml Lösung mit 0,79–79 μg Selen werden mit 20 ml Reagenslösung (s. u.) und 10 ml Natriumacetatpufferlösung (pH 2,3, mit Salzsäure eingestellt) versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Danach extrahiert man 30 sec mit 20 ml Essigsäureäthylester und mißt innerhalb von 2 h die Absorption bei 268 nm gegen eine Reagensblindlösung. — *Reagenslösung.* 0,1542 g 2-Mercaptobenzoesäure werden mit einem 3fachen Überschuß (etwa 1 ml) 2 N Natronlauge versetzt und anschließend auf 1 l verdünnt. Die Lösung ist maximal 2 Tage haltbar. — Störungen siehe Original. Das Beersche Gesetz wird von 0,008–1,5 ppm Se in der wäßrigen Phase eingehalten. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt 15600 bei 268 nm, die Empfindlichkeit wird mit $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$ angegeben.

Analyst **93**, 595–600 (1968). Chem. Dept., Imp. Coll., London (Großbritannien). A. Schmidt

Quantitative Trennung des Selen von Metallionen auf Zinn(IV)-wolframatpapieren. M. Qureshi und K. N. Mathur.

Das Verfahren eignet sich sowohl zur quantitativen Bestimmung von Selen und dessen Trennung von Eisen, Kupfer, Zink, Blei, Wismut und Tellur als auch zur qualitativen Abtrennung von z. B. Spuren Fe(III), Cu(II) und Zn(II). Die Streifen des Reagenspapiers (s. u.) werden mit dem Laufmittel (0,1 M Ammoniumtartrat in 4 M Ammoniaklösung) nach der aufsteigenden Methode chromatographiert. Dann eluiert man mit insgesamt 30 ml Wasser, konzentriert die Lösung auf 1 ml, fügt 9 ml 5 N Schwefelsäure zu, filtriert, versetzt das Filtrat mit 2 ml 5 N Schwefelsäure und bestimmt Selen nach dem Jod-Stärkeverfahren. — *Darstellung des Zinn(IV)-wolframatpapiers.* Die Whatman Nr. 1-Papierstreifen werden 3–5 sec lang in Lösungen, die 8,8% Zinntetrachlorid-pentahydrat und 3,3% wäßriges Natriumwolframat enthalten, getaucht, der Zinn(IV)-überschuß entfernt, die Streifen nochmals 5 sec lang in heiße Natriumwolframatlösung getaucht und in einem Ofen bei 40–45°C getrocknet, gewaschen, getrocknet, mit 30 ml 5% iger Salpetersäure und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Anal. Chim. Acta **41**, 560–563 (1968). Chem. Labors. Muslim Univ., Aligarh, U. P. (India). L. Johannsen

Untersuchungen zur qualitativen anorganischen Analyse. Teil 34. Eine systematische Arbeitsweise zum Nachweis von Selenit, Selenat, Tellurit und Tellurat. P. R. Falkner. Der qualitative Nachweis von SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_3^{2-} und

TeO_4^{2-} wird durch Fällung ihrer Silbersalze und deren selektive Reduktion ausgeführt. TeO_4^{2-} kann außerdem durch Fällung mit 1 M Calciumnitratlösung in ammoniakalischem Medium nachgewiesen werden.

Mikrochim. Acta 1968, 1273—1276. Dept. Chem. and Biology, John Dalton Coll. Technology, Manchester (England).

K. Henning

Dünnschicht-chromatographische Trennung von Tellur und Selen. J. Rai und V. P. Kukreja. *Arbeitsweise.* Man trägt je 1 Tr. 0,01 M Natriumselenit- und 0,01 M Natriumtelluritlösung sowie eines Gemischs beider auf einer 20×10 cm-Silicagelplatte auf, entwickelt mit der oberen Schicht eines Gemischs von 100 ml Amylacetat mit 40 ml konz. Salzsäure aufsteigend bis zu einer Laufstrecke von 10 cm (15—20 min, 30°C) und besprüht mit Zinn(II)-chloridlösung. Selen und Tellur erscheinen gut getrennt als roter bzw. schwarzer Fleck. — Die Trennung gelingt auch *papier-chromatographisch* auf Whatmanpapier Nr. 1 mit demselben Laufmittel und der gleichen Nachweisreaktion (Entwicklungszeit 30 bis 45 min).

Chromatographia 2, 18—19 (1968). Nat. Physic. Lab., Hillside Road, New Delhi-12 (Indien). W. Czys

Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Molybdän. W. Żmijewska und J. Minczewski. Das Verfahren beruht auf der γ -spektrometrischen Auswertung des 141 keV Photopeaks von ^{99}Mo und seinem Tochternuklid $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Nachweisgrenze 1 ng Mo; Standardabweichung $\leq 8\%$ bei Mo-Gehalten um 10 ng, ansteigend bis 26% bei einem Mo-Gehalt von 1 ng (18 bzw. 6 Messungen). — *Arbeitsweise.* 250 g Bodenprobe (2 mm) wird mit antionisiertem Wasser ($\sim 4:1-6:1$), 1 h stehen gelassen und zentrifugiert. Statt Wasser kann auch 1 N Ammoniumacetalösung (pH 7) verwendet werden [Bodenprobe (20 g) zu Extraktionsmittel, 1:5]. 1 ml des Extraktes sowie ein 0,1 μg Mo enthaltendes Aliquot eines Mo-Standards werden in Quarzampullen eingedampft und 24—48 h im Kernreaktor (EWA, Swierk) bei einem Neutronenfluß von $1-2 \cdot 10^8$ n/cm 2 · sec aktiviert. Bestrahlte Probe und Standard werden mit heißer Salpeter- und Salzsäure und dest. Wasser gelöst, mit 1 ml und danach mit 0,1 ml konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 2 ml 6 N Salzsäure gelöst und dreimal mit je 2 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit dem halben Volumen dest. Wasser rückextrahiert und nach Zugabe von 0,3 ml konz. Salzsäure zweimal mit einem halben Volumen einer 0,15%igen α -Benzoinoximlösung in Chloroform geschüttelt. Die Extrakte wäscht man mit 3 ml Salzsäure (1:20), trocknet auf einer Glasplatte ein, läßt zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen ^{99}Mo und $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 24 h stehen und mißt das γ -Spektrum (max. 60 min). Praktisch alle die Mo-Bestimmung störenden Elemente werden entweder durch einen der beiden Extraktionsschritte ausgeschaltet oder fallen bei der Auswertung des γ -Spektrums nicht ins Gewicht.

Chem. Anal. (Warsaw) 14, 23—27 (1969). Dept. Anal. Chem., Inst. Nucl. Res., Warszawa (Polen). W. Czys

Ein Redox-Mischindicator zur reduktometrischen Molybdäntitration. G. Henze, R. Geyer und W. Lahl. Fünfwertiges Molybdän ist weitgehend luftbeständig; seine Bildung läßt sich — im Gegensatz zum leichtoxydablen Mo(III) — gut

für Redoxverfahren zur Mo-Bestimmung nutzen. Mit Sn(II) kann der Vorgang $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ potentiometrisch ausgewertet werden. Verf. prüften den Einsatz von Redoxindikatoren zur visuellen Indikation. — *Arbeitsweise.* *Ferromolybdän.* 0,3—2,0 g der Probe werden eingewogen, mit 20 ml konz. Salzsäure und 5—10 ml konz. Salpetersäure versetzt, erhitzt und zum Vertreiben der Salpetersäure mehrmals abgedampft. Durch Zugabe der Analysenlösung zu 25%iger Natronlauge bei Siedetemperatur werden Fe und Cu und nach vorangehender Na_2SO_3 -Zugabe auch V abgetrennt [J. Kessler: diese Z. 76, 113 (1929)]; geringe Mengen W stören nicht. Nach dem Filtrieren versetzt man ein Aliquot mit soviel Salzsäure, daß deren Konzentration 8 N beträgt, und titriert (Titrationsvolumen 50—100 ml) unter Durchleiten von CO_2 nach Zugabe von je 2—3 Tr. 0,1%iger *Safranine T* (10-Phenyliditolazoniumchlorid)- und 0,2%iger *Ferrioin* (reduz. Form)-Lösung mit 8 N salzsaurer 0,1 N SnCl_2 -Lösung von Blaugrau nach Gelb. Standardabweichung 0,23% Mo. — *Molybdänglanz* wird nach Schmelzen mit der 10fachen Menge $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gemisch (2 + 1) im Eisentiegel, mit Wasser aufgenommen, filtriert und ein mit Salzsäure angesäuertes Aliquot zur Titration verwendet. Standardabweichung 0,43% Mo. — Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung mittlerer und hoher Mo-Gehalte, bei niedrigen Werten, z.B. in Stahl, ergeben sich zu große Fehler.

Neue Hütte 14, 54 (1969). Inst. Anal. Chemie, TH Chemie „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Merseburg. W. Czys

Fällungstitration von Molybdat, Wolframat, Perrhenat und Fluorid mit Blei. K. L. Cheng und B. L. Goydish. Das Verfahren umfaßt die Fällungstitration von Molybdat und Wolframat mit 0,025 M Bleinitratlösung bei pH 5,5—6,5 gegen 0,1%igen Xylenolorangeindicator, bei Anwesenheit von Fluorid gegen 0,1%iges 4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR) bei pH 8—9 ohne Zugabe von Puffern sowie die quantitative Bestimmung von Rhenium als leichtlöslicher gemischter Niederschlag aus Bleimolybdat und Fluorperrhenat der Formel $(\text{PbMoO}_4)_x(\text{PbReO}_4)_y\text{F}_{y+n}$ ($x \geq y$; $n = 1, 2, 3$ oder 4), ebenfalls bei pH 8—9 gegen PAR. Diese Fällung kann umgekehrt zur Bestimmung von Fluorid dienen. Das Mengenverhältnis Molybdat:Perrhenat soll dabei > 3 liegen, das von Fluor: Rhenium > 20 . Die Genauigkeit für die Bestimmung von 0,2 mMol Wolframat oder Perrhenat beträgt $\pm 1\%$.

Microchem. J. 13, 35—41 (1968). RCA Laboratories Princeton, N. J. (USA). L. Johannsen

Spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen Wolfram mit Zephiramin. H. Matsuo, S. Chaki und S. Hara. Zephiramin reagiert in 4 N salzsaurer Lösung in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid und Kaliumthiocyanat mit Wolfram unter Bildung eines hellgelben Niederschlages. Dieser wird mit Chloroform extrahiert. Der gelbgefärbte Extrakt ist 5 Tage beständig und der 1:1-Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei 405 nm. Das Lambert-Beersche Gesetz wird zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ bis $20 \cdot 10^{-6}$ M ($0-9 \mu\text{g}$ μg W/ml) Wolfram erfüllt, wenn aus 25 ml Probelösung mit 10 ml Chloroform extrahiert wird. Viele Ionen stören nicht. (Keine genauen Angaben im Original!) $25 \mu\text{g}$ $\text{VO}_3^-/25$ ml bzw. $8 \mu\text{g}$ MoO_4^{2-} zeigten noch keinen Einfluß; darüber hinaus werden bei höheren Vanadiumgehalten verringerte Meßwerte, bzw. bei höheren Molybdängehalten erhöhte Meßwerte erhalten.

Japan Analyst **17**, 752—756 (1968) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dept. Gener. Educat., Hiroshima-Univ. Hiroshima-shi Kure Techn. Coll. Hiroshima-ken (Japan).

H. Pohl

Photometrische Methoden der Fluorbestimmung. J. Tušl. Eine Übersicht der direkten und indirekten photometrischen Bestimmungsmethoden von Fluor wird gegeben. 60 Literaturhinweise.

Chem. Listy **61**, 1302—1306 (1967) [Tschechisch]. Forschungsinst. Futtermittel, Pohořelice (ČSSR). A. Emr

Polarographische Mikrobestimmung von Fluorid. A. M. Bond und T. A. O'Donnell. Aufgrund der Verschiebung des Halbstufenpotentials der Uran(V)-Uran(III)-stufe kann Fluorid sehr spezifisch und genau im Konzentrationsbereich $2,5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-3} M (0,05—20 ppm) bestimmt werden. Fluorid braucht nicht vorher abgetrennt zu werden und kann im *Trinkwasser* bestimmt werden. Mit kleinen Abwandlungen ist die Vorschrift zur Bestimmung höherer Konzentrationen an anorganischen Fluoriden geeignet.

Anal. Chem. **40**, 1405—1407 (1968). Dept. Inorg. Chem., Univ. Melbourne, Victoria 3052 (Australien). H. Berge

Ein fluorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Fluoridspuren. J. C. Guyon, B. E. Jones und D. A. Britton. Mikrogramm-Mengen Fluorid werden nach diesem Verfahren durch Fluoreszenzlösung des Zirkon/Flavonol-Chelates und Bestimmung der Fluoreszenzintensität bei 460 nm bestimmt, wobei die Verminderung dieser Intensität der Fluoridkonzentration entspricht. Beim Arbeiten bei pH 1,6—1,8 stören nur die Ionen Aluminium(III), Molybdat, Citrat, Tartrat und Oxalat in mehr als 10fachem Überschuß, während noch 50 µg Wolframat, 100 µg Eisen(III), Dichromat oder Perjodat, 200 µg Thorium(IV) oder Phosphat, 500 µg Nitrit, 1 mg Bromat, 2 mg Jodat oder Silicat und 5 mg Chrom(III) oder Uranyl(II) bei einer Konzentration von 5 µg Fluor/100 ml Lösung toleriert werden können (Fehler < 4%). — *Ausführung.* Eine Lösung, die höchstens 10 µg Fluorid/ml enthält, wird in einem 100 ml-Meßkolben nacheinander mit 1 ml Flavonollösung (70 µg/ml) und 1 ml Zirkoniumlösung (20 µg/ml) versetzt, mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, und die Fluoreszenzintensität mittels eines Beckman DU Spektrophotometers bei 460 nm gemessen und mit der von Blindproben verglichen. — *Flavonollösung.* 250 mg löst man in 250 ml 95% ig. Äthanol; von dieser Stammlösung werden 7 ml mit 95% igem Äthanol auf 100 ml ergänzt. — *Zirkoniumlösung.* 24 ml durch Lösen von Zirkonylchlorid-octahydrat in 7,2 N Schwefelsäure erhaltene Stammlösung + 26 ml 7,2 N Schwefelsäure, mit Wasser auf 250 ml verdünnt; davon werden 2 ml mit verd. Schwefelsäure auf 100 ml ergänzt.

Mikrochim. Acta **1968**, 1180—1184. Univ. Columbia, Missouri (USA). L. Johannsen

Reaktionsformen bei der potentiometrischen Titration von Fluorid mit Thorium- oder Lanthannitrat sowie geeignete Funktionen für die Abschätzung der Äquivalenzpunkte. T. Anfält, D. Dyrssen und D. Jagner. Verff. haben mit den experimentellen Kurven von J. J. Lingane [Anal. Chem. **39**, 881 (1967)] für die potentiometrische Titration von Fluorid

mit Th und La in verschiedenen Medien Berechnungen unter Anwendung des Haltafall-Computerprogramms von Sillén [L. G. Sillén u. A. E. Martell: Stability Constants of Metal Ion Complexes, The Chemical Society, London, 1964] durchgeführt. Nach der Anpassung der Stabilitätskonstanten für einige der Hauptspecies, die während der Titration gebildet werden, wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Titrationskurven erhalten. In den Fällen, in denen die Lösung mit Acetat gepuffert war, war es notwendig, die Bildung gemischter Fluorid-Acetatkomplexe zu berücksichtigen. Geeignete Funktionen für die Abschätzung des Äquivalenzpunktes konnten abgeleitet werden. Ein Wert, der proportional zu $[F^-]$ ist, wird aus dem Ausdruck $10 \exp(-EF/RT \ln 10)$ der Nernstschen Gleichung erhalten.

Anal. Chim. Acta **43**, 487—499 (1968). Dept. Anal. Chem., Univ. Gothenburg, 40220 Göteborg 5 (Schweden). W. Czysz

Bestimmung von Fluorid in phosphathaltiger Lösung durch Titration mit Thorium(III)-nitrat. V. Mareček und B. Brezina. Die Titration ist erst nach quantitativer Entfernung von Phosphat als Cadmium- oder Silberphosphat, gegebenenfalls als Zink-, Kobalt- oder Kupferphosphat bei pH 7 möglich. Lösungen, deren pH während oder nach der Phosphatfällung vom Wert 7 abweicht, liefern falsche Ergebnisse. Die eigentliche Fluoridtitration wird bei pH 3,4 gegen Alizarinsulfonsäure vorgenommen. — *Bestimmung von Fluorid in Fluorophosphorsäure.* Man füllt 10,004 g Fluorophosphorsäure auf 1000 ml mit Wasser auf, entnimmt hiervon 10 ml, gibt 120 ml Wasser und 10 ml 20% iger Kalilauge zu und hydrolysiert 30 min in der Siedehitze unter zeitweisem Nachfüllen von Wasser. Nach dem Abkühlen stellt man das pH der Lösung mit 25% iger Salpetersäure auf 7 ein und fällt Phosphat durch Zusatz von 3 ml einer etwa 1 N Cadmiumnitratlösung. Die Lösung samt Niederschlag wird aufgekocht, abgekühlt und filtriert und das Filtrat zu Titration verwendet.

Chem. Listy **61**, 1230—1233 (1967) [Tschechisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Physik. Inst. der Tschechoslowak. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). A. Emr

Photometrische Bestimmung von Bromiden. L. M. Tamarchenko und V. F. Toropova. Die beschriebene Methode beruht auf der Oxydation des Bromids durch Hypochlorit zu Bromat, bei dessen Reaktion mit zugesetztem Bromid Brom in Freiheit gesetzt wird, das eine Methylorange-Standardlösung entfärbt. Der Grad der Entfärbung ist in einem bestimmten Konzentrationsbereich der Menge der Bromidionen direkt proportional. Die Bestimmung wird durch kleine Jodidmengen nicht gestört. Die Empfindlichkeit der Methode, die zur Analyse von *Naturwasser* geeignet ist, beträgt etwa 10^{-7} M Br^- , der Fehler der Methode ungefähr 11—13%. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung wird mit 4 ml einer gesätt. Borsäurelösung und 1 ml Hypochlorit vermischt, 5 min am siedenden Wasserbad erhitzt, der Hypochloritüberschuß durch 2 ml 20% ige Natriumformiatlösung zerstört, wieder 5 min erhitzt, in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt, mit 5 ml 3 N Schwefelsäure, 0,2—0,5 ml einer 0,015% igen Methylorangelösung und 1 ml 1% iger Kaliumbromidlösung versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Absorption wird 1 h nach dem Bromidzusatz in einer 50 mm-

Küvette bei 490 nm (oder mit einem geeigneten Grünfilter) gemessen.

Ž. Anal. Chim. **23**, 1028—1031 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lenin Staatsuniv., Kazaňsk, Kuršov staatl. med. Inst., Kazaňsk (UdSSR). F. Jančík

Anionenmessung. II. Analytische Anwendung von bromid- und chloridselektiven Membranelektroden. J. Havas, E. Papp und E. Pungor: Bromid- bzw. chloridselektive Membranelektroden wurden zur direkten Messung der Ionenaktivität von 10^{-1} – 10^{-6} M KBr- bzw. KCl-Lösungen, zur potentiometrischer Titration von Br^- , Cl^- , J^- , CN^- , auch nebeneinander, und zur Bestimmung des Chloridgehalts organischer Substanzen und p.a. KOH benutzt. Zur Herstellung der Elektroden wird in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin AgBr bzw. AgCl (bei Silberüberschuß) gefällt, der trockene Niederschlag gepulvert mit Silicongummi-Monomer vermischt, homogenisiert, zu dünnen Plättchen geformt und vulkanisiert. Ausgeschnittene Kreisblättchen werden auf das Ende von Glasröhren geklebt, in das Glasrohr KBr- bzw. KCl-Lösung gefüllt und als Elektroden zweiter Art in folgender Meßkette verwendet: Ag/AgCl/KCl, 10^{-1} M/Versuchslösung/Membran/Standardlösung/KCl, 10^{-1} M/AgCl/Ag (bzw. KBr statt KCl). Br^- kann bis 10^{-4} , Cl^- bis 10^{-3} M genau bestimmt werden. Sind mehrere Halogenionen in der Lösung, kann J^- nach Oxydation durch Verkochen oder Ausschütteln entfernt werden, oder durch Ionenaustauscher und selektives Eluieren aus der Lösung abgesondert werden. Organische Verbindungen oder Ionen stören nicht; daher kann der Chloridgehalt solcher Substanzen mit der chloridselektiven Elektrode bestimmt werden.

Magy. Kém. Folyóirat **74**, 292—297 (1968) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vegyipari Egyetem Analit.-Kém. Tanszéke, Veszprém (Ungarn). J. Plank

Eine direkte amperometrische Methode zur Bestimmung geringer Jodkonzentrationen in wäßrigen Lösungen. A. F. M. Barton und G. A. Wright. Als Arbeitselektrode dient eine Platinelektrode; als Gegenelektrode eine Ag/Ag⁺ Elektrode (0,1 M). Die Meßlösung wird mit einem Glasrührer (500 U/min) zur Erzielung eines stabilen Grenzstromes bewegt. Durch eine einfache potentiostatische Schaltung wird das Potential der Arbeitselektrode auf ca. –0,5 V (gegenüber der Ag/Ag⁺-Elektrode) gehalten. Der fließende Strom ist proportional der Jodkonzentration im Bereich $2 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ M. Die Eichung kann durch Zugabe einer Standard-Jodlösung mit einer Reproduzierbarkeit unter $\pm 3\%$ erfolgen.

Anal. Chim. Acta **43**, 328—331 (1968). Chem. Dept., Univ. Auckland (Neuseeland). K. Cammann

Untersuchung der Extraktion und der analytischen Ausnützung der Komplexe von p-Methoxybenzothiohydroxamsäure (MBTH) mit Mn^{3+} -, Co^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen. Z. Skorko-Trybula und B. Debska. Es werden die Bedingungen der Extraktion der angegebenen Komplexe mit Chloroform untersucht und ihre Zusammensetzung festgestellt. Die Zusammensetzung der Komplexe wird durch das pH des Reaktionsmediums stark beeinflusst. Das Verhältnis von MBTH zu Fe beträgt bei pH 5,5–6,5 3:1, zu Co 2:1 und zu Mn 3:1. Die beschriebene Methode wird zur Bestimmung von Mangan und Kobalt in Calcium-, Uranyl- und Aluminium-

salzen verwendet. — *Arbeitsweise. Manganbestimmung.* 0,1 bis 1,0 g der Probe werden in 10 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 2 ml 1%iger MBTH-Lösung in 0,5 N Natronlauge versetzt, nach 10 min das pH auf 5,5 eingestellt, mit 15 ml Chloroform extrahiert und die Extinktion der organischen Phase in einer 1 cm-Küvette bei 450 nm ($\epsilon = 10600$) gemessen. Eisen und Kobalt, die die Bestimmung stören, können durch Extraktion ihrer Komplexe mit MBTH mit Chloroform bei pH 1,5 beseitigt werden. — *Kobaltbestimmung.* Kobalt wird gleich wie Mangan extrahiert, der Extrakt mineralisiert und Kobalt mit α -Nitroso- β -naphthol colorimetrisch bestimmt.

Chem. Anal. (Warsaw) **13**, 557—573 (1968) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrstuhl Anal. Chem., Polytechnik, Warszawa (Polen). F. Jančík

Amperometrische Bestimmung von Eisen durch Titration mit 8-Mercaptochinolin (A). N. M. Bessarabova, V. A. Zacharov und O. A. Sorgina. Bisher konnte Eisen amperometrisch mit (A) nur in Gegenwart von Kupferionen als Indicator bestimmt werden. Verf. geben eine Methode zur Bestimmung von Eisen mit (A) in Schwefelsäure und acetatgepufferten Lösungen an. — *Experimentelles.* Als Indicator dient eine rotierende Platindrahtelektrode ($3 \times 0,5$ mm, Rotationsgeschw. 200 U/min), als Bezugslektrode eine Quecksilberjodidelektrode. Die Titration wird bei +1,2 V (Normalpotential) und $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ durchgeführt. Der Titrationsendpunkt liegt bei einem Verhältnis Fe:(A) = 1:3. Titrationsbereich 0,75–50 mg/ml. Nach jeder Titration ist die Elektrode mit Salpetersäure (1:1) und dest. Wasser zu säubern. (A) reagiert nicht mit Al, Ti, Cr, Ca, Mg, Na und Se. Die Methode ist daher geeignet zur Eisenbestimmung in Silicaten ohne vorherige Abtrennung. Genauigkeit $1,08 \pm 0,08\%$. — *Analyse.* 0,1–0,5 g Probe werden etwas angefeuchtet und mit 3–5 ml Schwefelsäure (1,84) sowie 8–10 ml Flußsäure unter Erwärmen zersetzt. Wenn SO_2 -Dämpfe auftreten, läßt man erkalten, setzt 5–10 ml Wasser und 2–3 Tr. 30%ige Wasserstoffperoxidlösung zur Oxydation zu Eisen(III) zu und raucht kurz bis zum Auftreten weißer Dämpfe ab. Man überführt nach Abkühlen mit 10–15 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Eichmarke auf. Ein aliquoter Anteil von 5–10 ml wird zur Analyse mit Acetatpufferlösung (pH 6) auf 20 ml gebracht und mit 0,01 M Lösung (A) bei +1,2 V titriert.

Zavodsk. Lab. **34**, 936—937 (1968) [Russisch]. Kasachische Staatsuniv. (UdSSR). H. Berge

Reaktion des Fe^{3+} mit Phenylfluoron. III. Die Bestimmung von Eisen mit Phenylfluoron in analytisch reinen Reagentien. U. Stolarczyk. Der grüne Komplex ($\epsilon_{600\text{nm}} = 7,8 \cdot 10^4$), den Fe^{3+} mit Phenylfluoron in alkalischem Milieu im Verhältnis 1:2 bildet, ist zur Bestimmung von Eisenspuren geeignet. Die Reaktion ist sehr empfindlich aber wenig selektiv, so daß man immer vor der Bestimmung das Eisen isolieren muß. Zu diesem Zweck wird seine Extraktion in Form von FeCl_3 mit Äther aus 6 N HCl-Lösung empfohlen. Bei der Bestimmung wirken ÄDTA, PO_4^{3-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, CN^- , Citrate, Tartrate, Salicylate, Sulfosalicylate und Thioharnstoff besonders störend. Ag^+ , Al^{3+} , Au^{3+} , Ca^{2+} , Ge^{4+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , U^{6+} , V^{5+} und Zn^{2+} stören nicht, wenn ihre mol. Konzentration im Verhältnis zu Eisen nicht größer als 1:1 ist. Bei bis 10mal höherer Konzentration stören nur Al^{3+} , Pb^{2+} und Sn^{3+} überhaupt nicht. — *Arbeitsweise. Aufstellung der Eichkurve.* 0,5–2,5 ml einer $5 \mu\text{g Fe/ml}$

enthaltenden Lösung werden in einem 25 ml-Meßkolben abpipettiert, mit 5 ml dest. Wasser, 1 ml 0,5%iger Gelatine-lösung und 10 ml 0,008%iger äthanolischer Phenylfluorolösung versetzt, auf pH 11,1–11,2 mit Natronlauge eingestellt und mit bidest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Das Verhältnis Äthanol:Wasser muß immer 3:2 sein. Nach 45 min mißt man die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 600 nm.

Chem. Anal. (Warsaw) **12**, 1113–1118 (1967) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. Anal. Chem. Polytechn. Warszawa (Polen). F. Jančík

Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen mit 2,4-Dihydroxy-acetophenon. M. H. Gandhi und M. N. Desai. Fe(III) bildet mit 2,4-Dihydroxy-acetophenon bei optimal pH 2,9–3,0 einen rötlich-violetten 1:1-Komplex. Er besitzt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 470$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 2100$. Seine Stabilitätskonstante beträgt $8,3\text{--}8,4 \cdot 10^2$ bei der Ionenstärke 0,1. — *Arbeitsweise.* Zu 0,25–5 ml Probelösung mit ca. 0,14 bis 2,8 mg Fe gibt man 7,5 ml einer 0,1 M Lösung des Reagenses in 40%igem Äthanol, stellt den pH-Wert auf 2,95 ein und füllt im Meßkolben mit Wasser auf 50 ml auf. Man mißt nach 30 min bei 470 nm gegen Fe(III)-Lösung als Vergleich. Die Färbung ist 10 h konstant. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 1–56 ppm Fe erfüllt. Die Standardabweichung bei 11,2 ppm Fe beträgt 0,95%. Störungen siehe Original.

Anal. Chim. Acta **43**, 338–340 (1968). Chem. Dept., Gujarat Univ., Ahmedabad-9 (Indien). G. Wünsch

Trennung der Eisen(II)/Eisen(III)-gemische durch gleichzeitige Papier-Chromatographie und Elektrophorese. W. E. Lingren, G. R. Reeck und R. J. Marson. Die Trennung wird auf 23×28 cm-Papieren (Eaton-Dikeman Nr. 301-85) vorgenommen (entlang der längeren Seiten werden eine Reihe von Löchern angebracht). Das Papier wird auf eine geneigte (50°) Platte aus Polystyrolschaum gelegt und mit Elektroden aus Platindraht verbunden. Nach dem Anfeuchten des Papiers wird das Kationengemisch in einer gleichen Entfernung von beiden Elektroden und etwa 7 cm vom oberen Rand aufgetragen. Standardlösungen werden aus $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ durch Auflösen in 0,005 N H_2SO_4 hergestellt. Die ganze Vorrichtung wird in einem großen Polyäthylengehäuse untergebracht. Die Proben werden mit ^{59}Fe markiert, die Flecke werden ausgeschnitten, mit 5 ml 16 M HNO_3 und 7,5 ml konz. HClO_4 mineralisiert und Eisen colorimetrisch mit 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure oder 1,10-Phenanthrolin bestimmt. Verff. untersuchten die Wanderung beider Kationen bei verschiedenen Feldstärken im Bereich von 2–16 V/cm; bis zu 6 V/cm wird die chromatographische Trennung fast nicht beeinflusst. Gute Ergebnisse werden bei 12 V/cm innerhalb 30 min erzielt. Die Versuche mit 1:1-Gemischen zeigten, daß die Kationen zwar getrennt werden können, jedoch mit einem beträchtlichen Relativfehler von ungefähr 10%.

Anal. Chem. **40**, 1585–1586 (1968). Dept. Chem., Seattle Pacific Coll., Seattle, Wash. (USA). J. Hanuš

Analytische Anwendungen von Diacetylmonoxim-thiosemicarbazon (DTHO₂). III. Photometrie von Fe(II) und Fe(III). D. Pérez Bendito und F. Pino: Der Fe(II)-DTHO₂-Komplex absorbiert max. bei 335 nm in essigsäurem Medium bei pH 5,3 zwischen 1 und 4,5 ppm. Die Absorption des Fe(II)-Komplexes ist zwischen 410 und 450 nm viel größer

als die des Ni(II)- und des Co(II)-Komplexes und zeigt eine Molarextinktion (ME) von 5680 bei 410 nm zwischen 1 und 8 ppm. Jedoch ist die Empfindlichkeit für Fe(II) geringer als bei 335 nm. Fe(III) wird durch das Reagens reduziert, kann daher wie Fe(II) photometriert werden. In Gegenwart von Natriumcitrat reagiert Ni(II) nicht mit DTHO₂, dagegen reagiert Co(II). Dies ermöglicht eine Bestimmung von Ni(II) + Co(II)-Gemischen. — *Ausführung.* Für Eisen(II) in alkalischem Medium. Man bringt in einen 100 ml-Meßkolben Probelösung mit 100–600 µg Fe(II), 5 ml 0,25%ige DTHO₂-Lösung in absol. Äthanol und 10 ml Ammoniaklösung (1:10), läßt 1 h stehen und füllt mit dest. Wasser auf. Zugleich wird ein Blindwert mit allen obigen Reagentien bereitet. Das pH wird bei 9–10 gehalten. Das Absorptionsmax. liegt bei 365–375 nm, die ME ist 7390. Das Beersche Gesetz gilt im obigen Bereich. — Für Eisen(II) in schwachsaurem Medium. Man versetzt die Probelösung mit z. B. 3 ppm Fe(II) mit 5 ml DTHO₂-Lösung, 10 ml Essigsäure-Acetatpuffer (EAP) pH 5,3 (s. u.) und bringt auf 100 ml. Die Bestimmung erfolgt gegen einen Reagentienblindwert bei 335 nm und 1 cm Schichtdicke. Infolge der höheren ME (11490) ist dieses Verfahren vorzuziehen. Das Beersche Gesetz wird befolgt. Fe(II):DTHO₂ = 1:2. Der Fehler ist $\pm 1\%$. Im Original werden noch Bestimmungen Fe, Ni und Co in verschiedenen Kombinationen nebeneinander beschrieben.

Inform. Quím. Anal. **22**, 177–192 u. 201 (1968) [Spanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. Anal. Chem., Univ. Sevilla (Spanien). P. Haas

Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen(III) mit 2,4-Dihydroxy-butyrophenon. M. H. Gandhi und M. N. Desai. 2,4-Dihydroxy-butyrophenon bildet mit Fe(III)-Ionen zwischen pH 2,0–3,0 (optimal bei 2,9–3) einen rotvioletten Komplex, der oberhalb pH 3 eine rotbraune Farbe hat. Die Zusammensetzung des Komplexes ist im Molverhältnis 1:1. Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion beträgt 0,074 µg Fe³⁺/ml bei 470 nm. — *Verfahren.* Man überführt 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 und 5 ml einer Standard-Eisenlösung (0,01 M) in 50 ml-Meßkolben, fügt 7,5 ml 0,1 M Reagenslösung in 40%igem Alkohol zu, mischt gut durch, stellt das pH auf 2,95 ein und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Nach dem Mischen mißt man die Absorption bei 470 nm nach 30 min gegen eine Eisenlösung entsprechender Konzentration. Mit Hilfe der so erhaltenen Eichkurve können die Ergebnisse anderer Bestimmungen ermittelt werden. Die mittlere Abweichung beträgt 1%. Störungen durch andere Ionen werden untersucht.

Analyst **93**, 528–531 (1968). Chem. Dept., Univ. School Sci., Gujarat Univ., Ahmedabad-9 (Indien). K. H. Birr

Die papier-elektrophoretische Untersuchung der Bildung von Ionenpaaren. II. M. Lederer und M. Mazzei. In Fortsetzung einer früheren Arbeit [Mazzei, M., u. M. Lederer: J. Chromatog. **31**, 196 (1967)] wird über das elektrophoretische Verhalten von Komplexen der Typen $[\text{CoA}_6]^{3+}$ und $[\text{M}(\text{CN})_6]^{2-}$ oder $3-$ in verschiedenen Elektrolyten berichtet. Es wird gezeigt, daß im Falle der Kobaltkomplexe die Ionenpaarbildung in der Reihenfolge $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ – $[\text{Co}(\text{dip})_3]^{3+}$ – $[\text{Co}(\text{o-phen})_3]^{3+}$ und Monochloracetat- Dichloracetat- Trichloracetat als Elektrolyt zunimmt. So wandert das Komplexkation $[\text{Co}(\text{o-phen})_3]^{3+}$ in Trichloracetat bereits zur Anode. Im Falle der Cyanidkomplexe wird bei $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{2-}$ und $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{2-}$ in AlCl_3 -Lösung sowie bei

Isotopenpraxis 4, 223 (1968)] wird fortgesetzt mit der Anwendung des radioaktiven Kryptonats AgJ^{85}Kr als Indikator bei der komplexometrischen Titration von Nickel. Nickel wird mit Kaliumcyanid titriert; nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes wird ^{85}Kr freigesetzt (die Stabilitätskonstanten: $\text{p}K_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}} = 22$, $\text{p}K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 20,7$). Die Herstellung des Indicators sowie die Titriereinrichtung wurden schon früher beschrieben [Varga, Š, V. Jesenák, J. Tölgyessy u. B. Filip: Isotopenpraxis 4, 141 (1968)]. Die Methode ist einfach: bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit wird die Maßlösung (0,1 M KCN) in das Titrationsgefäß mit der Probelösung (2–10 mg Ni^{2+}) gegeben, die Lösung im Gefäß mit Stickstoff durchgespült und das Spülgas in den Geiger-Müller-Durchflußzähler geleitet; die Titration kann diskontinuierlich — Messung der Indicatoraktivität nach jeder Zugabe der Maßlösung — oder kontinuierlich — laufende Registrierung der Aktivität des freigesetzten $^{85}\text{Krypton}$ — gestaltet werden. Aus der erhaltenen Kurve wird der Äquivalenzpunkt extrapoliert. Die Fehler bei der Bestimmung von 1–10 mg Ni lagen zwischen – 2,47 und 0,24 rel. %.

Isotopenpraxis 4, 259–262 (1968). Slowak. Techn. Hochschule, Bratislava (ČSSR). M. Matucha

Spektralphotometrische Bestimmung von Nickel mit 2-Amino-1-cyclopenten-1-dithiocarboxylsäure (ACDA). M. Yokoyama und T. Takeshima. Der rosa $\text{Ni}(\text{ACDA})_3$ -Komplex wird aus saurer Lösung mit Chloroform extrahiert und die Absorption bei 530 nm gemessen. Der Nachweis ist empfindlicher als mit Dimethylglyoxim oder Diäthylthiocarbamidat. Das Beersche Gesetz wird von 0,5–5 ppm eingehalten.

Anal. Chem. 40, 1344–1345 (1968). Dept. Chem., Chiba Univ., Yayoi-cho, Chiba City (Japan). A. Schmidt

Katalytische Bestimmung von Mikromengen Ruthenium. B. E. Reznik und N. A. Bednyak. Die katalytische Wirkung von Ru(III) auf die Reduktion von Eisen(III) mit Sn(II) wird spektralphotometrisch auf Grund der Entfärbung des Fe(III)-Rhodanidkomplexes untersucht. Eine Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des Katalysators Ru(III) oder den Komponenten SnCl_2 und Fe(III) und die Unabhängigkeit der Reaktion von der HNO_3 -Konzentration besteht bei den Konzentrationsverhältnissen (in M) $0,35\text{--}1,07 \cdot 10^{-4}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $2,63 \cdot 10^{-1}$ NH_4SCN , $0,42\text{--}1,68$ SnCl_2 , $0,79$ bis $3,96 \cdot 10^{-6}$ Ruthenium und $0,06\text{--}0,15$ HNO_3 . — *Methode.* In ein dreiteiliges Spezialgefäß werden getrennt 1. die Lösung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit HNO_3 und NH_4SCN , 2. SnCl_2 und 3. RuCl_3 in den oben erwähnten Konzentrationen untergebracht, 25 ml Wasser zugegeben, auf 25°C innerhalb von 10 min temperiert und gleichzeitig mit dem Einschalten der Stoppuhr durchgemischt. Man mißt die Zeitabhängigkeit der Extinktion während 5 min. Die Auswertung führt man wie üblich durch. Die Empfindlichkeit der Methode bei 25°C ist $3,7 \cdot 10^{-7}$ M Ru, die relativen Fehler waren nicht größer als 6,6%. Die Reaktion wird nicht von Pd bis zu Ru: Pd 1:100 gestört. Cu^{2+} und Mo(VI) wirken auch katalytisch, Al, VO_3^- , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ stören.

Ž. Anal. Chim. 23, 1502–1505 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Univ., Dnepropetrovsk (UdSSR).

M. Vrchlaský

Abtrennung des Eisens von Ruthenium durch Extraktion mit Isopropanol. L. W. Potts und P. J. Lingane. Das bei der Alkali/Peroxid- oder Alkali/Nitratschmelze zur Lösung von metallischem Ruthenium aus der Tiegelwand eines Eisentiegels herausgelöste Eisen kann als Fe(III) mit Isopropanol extrahiert werden. Die quantitative Nachprüfung ergab, daß hierbei das Eisen vollständig in die organische Phase übergeht, während bei einem Rutheniumgehalt der salzsauren wäßrigen Phase von 0,44 (0,56) g Ru(III)/250 (500) ml 8 N Salzsäure in der Isopropanolschicht lediglich 1,4 (0,4) μg Ru(III) gefunden wurden; die entsprechenden Werte für Ru(IV) bei gleicher Ausgangskonzentration betragen 7,6 (2,3) μg . — *Arbeitsweise.* Man löst die abgekühlte Schmelze aus 1 g fein verteiltem metallischem Ruthenium + 15 g NaOH + 5 g (portionsweise zugegebenem) Na_2O_2 vorsichtig in 100 ml Wasser, säuert vorsichtig mit Salzsäure und 30%igem H_2O_2 an, verkocht den Peroxidüberschuß und leitet nach dem Abkühlen einige Minuten lang Chlor ein, um sicherzustellen, daß alles Eisen als Fe^{3+} vorliegt. Dann bringt man die Salzsäurekonzentration auf 8 N und extrahiert zweimal mit gleichen Volumina vorher mit 8 N Salzsäure äquilibriertem Isopropanol p.a. Der Rutheniumgehalt der organischen Phase wurde nach Entfernung des Isopropanols spektralphotometrisch nach G. H. Ayres und F. Young [Anal. Chem. 22, 1281 (1950); vgl. diese Z. 133, 450 (1951)] bestimmt. Anal. Chim. Acta 44, 460–461 (1969). Dept. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, Minn. 55455 (USA). W. Czysz

Derivate von Salicylketonen. III. Die analytische Anwendung von N,N'-Bis-(o-aminoacetophenon)-äthylendiimin zur Palladiumbestimmung. E. Uhlemann und M. Plath. N,N'-Bis-(o-aminoacetophenon)-äthylendiimin bildet mit Palladium einen orangefarbenen Komplex, der mit Toluol extrahiert und bei 470 nm *photometrisch* bestimmt werden kann. [Eine analoge Ni-Bestimmung wurde bereits beschrieben: E. Uhlemann u. W. Wischniewski: Anal. Chim. Acta 44, 442 (1969).] — *Arbeitsweise.* Man gibt 10 ml Standardlösung (3,2–32 μg Pd/ml bzw. 1,06–10,6 μg Pd/ml für eine Mikromethode) in einen 100 ml-Schütteltrichter, stellt mit Boraxpuffer pH $7 \pm 0,2$ ein, gibt 2 ml Isoamylalkohol und 10 ml 0,04 M Reagenslösung in Toluol zu und schüttelt 5 min. Die organische Phase wird abgetrennt, filtriert (Filter 388 w, VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag) und in 1 bzw. 3 cm-Küvetten bei 470 nm gegen eine Blindlösung gemessen (VSU 1, VEB Carl Zeiss, Jena). Das Lambert-Beersche Gesetz ist in den angegebenen Konzentrationsbereichen erfüllt. Eine einmalige Extraktion ist ausreichend und ab 90fachem Überschuß des Liganden quantitativ. Störungen durch Fe, Co, Ni, Cu, Os, Ir und Ru können, selbst bei tausendfachem Überschuß, durch Zugabe von ÄDTA (einfacher Überschuß) ausgeschaltet werden. Bei Anwesenheit von Rh kann es zur Schlierenbildung an der Phasengrenze kommen; durch einfaches Abfiltrieren läßt sich diese Störung beseitigen. Pt(IV) muß mit Hilfe von Ascorbinsäure (einfacher Überschuß) zu Pt(II) reduziert werden. — *Darstellung des Reagens.* Kondensation von o-Aminoacetophenon mit wasserfreiem Äthylendiimin (s. Zitat der Ni-Bestimmung).

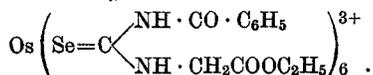
Anal. Chim. Acta 44, 442–444 (1969). Inst. Anorgan. Chemie, Pädag. Hochschule, Potsdam-Sanssouci. W. Czysz

Lösungsmittelextraktion von Metallkomplexen des Pyridin-2-aldehyd-2'-pyridylhydrazons. M. A. Quddus und C. F. Bell. Verff. untersuchen das Verteilungsverhalten der Komplexe

des dreizähligen Liganden PAPHY mit Zn(II), Cd(II), Fe(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) und Pd(II) zwischen einem wäßrigen Puffer und Chloroform. PAPHY ist ein selektiveres Reagens als Oxin. Das Extraktionsverhalten der Komplexe entspricht dem der Komplexe mit Oxin. Besonders hervorzuheben ist die ausgezeichnete Selektivität von PAPHY für die *Extraktionsanalyse von Pd*. Die meisten der neutralen Komplexe zeigen eine maximale Absorption bei 470 nm (Zn, Cd, Ni und Mn), das extrahierte Metall kann daher nicht über das Absorptionsmaximum identifiziert werden.

Anal. Chim. Acta **42**, 503—513 (1968). Dept. Chem., Brunel Univ., London W 3 (England). K. H. Birr

Photometrie von Osmium mit α -Benzoyl- β -carbäthoxymethyl-Selenharnstoff (BCSH). D. P. Bendito und F. Pino. Die ungefähr neutrale Probelösung von Osmium(IV) wird mit einer Schwefelkohlenstofflösung des Reagens extrahiert. Das Reaktionsprodukt hat die Formel



Die optische Dichte dieser farbigen Verbindung wird im Unicam-SP600-Spektrophotometer mit 10 mm-Küvette bei etwa 20°C bestimmt. — *Ausführung. Eichkurve.* Man bringt in einen 50 ml-Schütteltrichter 10 ml dest. Wasser, verschiedene Mengen Arbeitsstandard (s. u.), und schüttelt 4 × mit 5 ml 0,1% iger BCSH-Lösung in CS₂ (einige Tage haltbar) aus. Die gelben CS₂-Auszüge werden in einem 25 ml-Meßkolben gesammelt, mit CS₂ zur Marke aufgefüllt und im Bereich von 430—540 nm (pH etwas über 6) gegen die Reagenslösung als Blindwert bestimmt. λ_{max} liegt zwischen 440 und 450 nm und verschiebt sich mit zunehmender Osmiumkonzentration gegen kürzere Wellenlängen. Die Färbung ist 3 h beständig. Das Beersche Gesetz gilt bei 440 nm zwischen 100 und 400 μg Os(IV)/25 ml. Die Anwendung des Reagens für Palladium ist schon früher beschrieben worden [Bendito, D. P., J. Casillas, u. F. Pino: Inform. Quím. Anal. **20**, 69 (1966)]. Bestimmung von Os und Pd nebeneinander im Original.

Inform. Quím. Anal. **21**, 9—13 (1967) [Spanisch]. Lab. anal. Chem., Univ. Sevilla (Spanien). P. Haas

III. Organische Verbindungen

Bestimmung von ¹⁴C in der Methoxylgruppe organischer Verbindungen. M. Chubachi, E. Kawano und M. Hamada. Das durch Reaktion mit Jodwasserstoffsäure gebildete Methyljodid wird in einem mit Silicagel gefüllten Absorptionsrohr gesammelt und ausgewogen. Die Radioaktivität des ¹⁴C-Methyljodids wird nach Überführung in ¹⁴CO₂ in einem Gas-Proportionalzählrohr oder nach Absorption des ¹⁴CH₃J in einem flüssigen Szintillator mit einem Flüssigszintillationszähler gemessen. Während sich die erstgenannte Methode besser zur Bestimmung niedriger Aktivitäten eignet, ist die Messung mit einem Flüssigszintillationszähler für Serienanalysen besonders geeignet. Mit den genannten Methoden bestimmen die Autoren die spezifischen Aktivitäten verschiedener Proben von 7-Methoxycumarin (—O¹⁴CH₃), o-Methoxybenzoesäure (—O¹⁴CH₃) und Vanillin-säuremethylester (—COO¹⁴CH₃). Der rel. Fehler ist $\pm 1\%$.

Anal. Chem. **40**, 1183—1186 (1968). Radiation Center of Osaka Pref., Sakai, Osaka (Japan). R. Winkler

Verbesserte Mikroverbrennung bei der C,H-Bestimmung in durchhydrierten mehrkernigen Verbindungen. I. Steroide und Triterpene. J. Saran, P. N. Khanna, S. Banerji und S. B. N. Zaidi. Bei der Elementaranalyse von Steroiden, Triterpenen und verwandten Naturstoffen erhält man sehr häufig zu niedrige Kohlenstoffwerte. Durch systematisches Variieren mehrerer Parameter haben die Verf. eine Methode ausgearbeitet, bei der dieser Fehler nicht mehr in Erscheinung tritt. — *Arbeitsweise.* Die Verbrennung erfolgt in einem Vycor-Mikroverbrennungsrohr mit Seitenarm (A. H. Thomas Co., Philadelphia, Pa.) unter Verwendung folgender Rohrfüllung ("simple band filling"): 3 Schichten mit Kupferoxid wechseln mit 2 Schichten von platinierter Asbest, jede 2,5 cm lang; es folgen 0,5 cm Silberwolle und vorne 2 cm Platinum tetrahedra (A. H. Thomas Co., Katalog-Nr. 8313/1965). Der stationäre Langbrenner eines Heraeus Mikroverbrennungssofens (Typ F, Nr. 3-14) wird auf 900° $\pm 25^\circ\text{C}$ gehalten, das Probenschiffchen befindet sich 5 cm vor dieser Zone, der Kurzbrenner zur Verbrennung der Probe erzeugt eine Temperatur von über 1000°C (Marke 8 der Skala) und bewegt sich mit 15 mm/min. Der Sauerstoffstrom beträgt 4—5 ml/min. — Die weitere Analyse erfolgt nach J. B. Niederl und V. Niederl [Micromethods of quantitative organic analysis, pp. 107—110. New York: Wiley 1946]. Die Ergebnisse der Analysen von 19 Verbindungen werden solchen gegenübergestellt, die mit einer der gebräuchlichen Methoden (mit deutlicher C-Unterbilanz) erhalten wurden. Die Verbesserungen sind bei allen Verbindungen deutlich.

Mikrochim. Acta **1968**, 1124—1128.

W. Czysz

Gleichzeitige gravimetrische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Selen in selenorganischen Verbindungen. A. P. Terentiev, M. A. Volodina, E. G. Fursova und G. A. Martynova. Die vorgeschlagene Methode wird mit Erfolg bei der Bestimmung von Proben, die C, H, N, O und Se enthalten, angewendet. — *Arbeitsweise.* 4—9 mg der Probe werden in einem leeren Quarzrohr (Platinkontakte), das mit einer Schlißquarzapparatur nach Pregl verbunden wird, verbrannt. Diese wird bis zu $\frac{3}{4}$ mit speziell vorbereitetem Quarzsand angefüllt, mit einem Gasbrenner (700—800°C) erwärmt und mit starkem Wasserstrom gekühlt (15—17°C). Die Sauerstoffgeschwindigkeit wird auf 5 ml/min eingestellt. Nach der Beendigung der Pyrolyse wird das Rohr noch 2—3 min erwärmt (der Schliß der Quarzapparatur muß vollkommen klar sein). Nach Durchströmen von 200 ml Sauerstoff werden die Adsorptionsgefäße abgetrennt und die Quarzapparatur mit einem Schlißstopfen gut zugestöpselt. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Selengehalt der zu analysierenden Proben werden aus der Gewichtszunahme der mit Ascarit, Anhydron und Quarzsand angefüllten Adsorptionsgefäße ermittelt. Nach 8—10 Analysen wird das Selendioxid aus der Apparatur durch Glühen im Sauerstoffstrom beseitigt. Der absol. Fehler der Methode beträgt $\pm 0,40\%$ C, $\pm 0,36\%$ H und $\pm 0,31\%$ Se.

Ž. Anal. Chim. **23**, 953—954 (1968) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov Staatsuniv., Moskau (UdSSR).

F. Jančík

Stickstoffbestimmung nach Dumas in parallelen Röhren. A. S. Lapteva und E. A. Bondarevskaja. Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl in mehreren Proben werden