

20% beträgt. Dann gibt man festes NaCl im Überschuß zu und titriert langsam mit 0,05–0,1 m Zirkonylchloridlösung im UV bis zur hellgrünen Fluoreszenz. Der Faktor der Zirkonylchloridlösung muß durch Titration mit Standardfluoridlösung bestimmt werden, da der Verbrauch nicht genau den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Phosphate, Oxalate und ÄDTA stören.

¹ WILLARD, H. H., u. C. A. HORTON: *Analyt. Chemistry* **22**, 1190, 1194 (1950); vgl. diese Z. **133**, 287, 288 (1951). — ² *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **25**, 2228–2229 (1960). Masaryk-Univ., Brünn (ČSSR). KLAUS BRODERSEN

Beim Nachweis von anorganischen und organischen jodhaltigen Verbindungen auf Papierchromatogrammen nach C. H. BOWDEN, W. F. MACLAGAN und J. H. WILKINSON¹ mit Hilfe der katalytischen Reduktion von Cer(IV) durch Arsen(III) in Gegenwart von Jodid nach I. M. KOLTHOFF und E. B. SANDELL² entstehen weiße Flecken auf gelbem Untergrund. Schwierigkeiten bei der Methode bereitet das schnelle Ausbleichen der Chromatogramme. Diesen Nachteil vermeiden J. M. CALVO und L. BASCUR³ dadurch, daß sie das Chromatogramm sofort nach dem Entwickeln den Dämpfen einer 50%igen Phenollösung aussetzen und dann an der Luft trocknen. Die weißen Stellen der Jodverbindungen werden so fixiert und heben sich mit starkem Kontrast vom dunkelbraunen Untergrund ab. α - und β -Naphthole zeigen ein ähnliches Verhalten wie Phenol.

¹ *Biochemic J.* **59**, 93 (1955); vgl. diese Z. **149**, 236 (1956). — ² *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1426 (1934). — ³ *Nature (London)* **188**, 141–142 (1960). *Inst. Physiol. Chem., Univ. Santiago de Chile (Chile)*. E. BANKMANN

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Technetium(VII) mit Thioglykolsäure haben F. J. MILLER und P. F. THOMASON¹ ausgearbeitet. — *Ausführung.* Die Probelösung mit 10–200 μg Tc^{VII} wird in einen 5 ml-Meßkolben gegeben, mit 1 ml 1 m Natriumacetatlösung und 1 ml 10%iger Thioglykolsäurelösung (mit Ammoniak auf pH $8,0 \pm 0,2$ eingestellt) versetzt und 15 min im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Der pH -Wert soll um $8,0 \pm 0,2$ liegen. Die Messung der grünen Färbung erfolgt bei 655 nm (Absorptionsmaximum) in 10 mm Schichtdicke gegen einen Chemikalien-Blindansatz. Das Lambert-Beersche Gesetz ist von 2–40 μg Tc/ml erfüllt. Der molare Absorptionskoeffizient wird mit 1800 angegeben. Die Reaktion ist pH -abhängig. Die erhaltene Färbung ist aber unter den angegebenen Bedingungen gut reproduzierbar und über 24 Std beständig. Folgende Anionen zeigen bei Anwesenheit im Verhältnis von 10:1 keinen Einfluß: Chloride, Fluoride, Bromide, Jodide, Phosphate, Sulfate, Wolframate und Rhenate, während Molybdate, Dichromate und Ruthenate stören. Die Beseitigung dieser Störungen und auch die von Kationen, welche mit dem Reagens ebenfalls Färbungen geben, kann nach bekannten Methoden, z. B. Hydrolysetrennung, Ionenaustausch, Chromatographie oder durch Extraktion vorgenommen werden². Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte von Modellösungen ist als gut zu bezeichnen.

¹ *Analyt. Chemistry* **32**, 1429–1430 (1960). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA). — ² BOYD, G. E.: *J. chem. Educat.* **36**, 3 (1959). H. POHL

Eine spektralphotometrische Untersuchung über die Zusammensetzung und Stabilitätskonstanten von Eisen(II)-komplexen mit Pyridin- und Chinolincarbonsäuren führen A. K. MAJUMDAR und S. P. BAG¹ durch. Bestimmt wurden die Komplexverbindungen mit α -Picolinsäure, Chinaldinsäure und Chinolinsäure allein und in Gegenwart von Kaliumcyanid. Nach dem Verfahren der kontinuierlichen Variation

(Methode nach JOB) und der „Molar ratio“-Methode ergeben sich in allen Fällen in Natriumacetatpuffer 1:2-Komplexe, in Gegenwart von Cyanid 1:1-Verbindungen der Zusammensetzung $K_4[Fe(C_7H_3NO_4)(CN)_4]$ für Chinolinsäure, $K_3[Fe(C_6H_4NO_2)(CN)_4]$ für α -Picolinsäure und $K_3[Fe(C_{10}H_6NO_2)(CN)_4]$ für die Chinaldinsäure. Die Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe betragen 10^8 – 10^9 , die der 1:1-Komplexe mit Cyanid ungefähr 10^6 . Die Untersuchungen sind von einem gewissen Interesse für photometrische Eisenbestimmungen in mittleren Konzentrationsbereichen.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 549–553 (1960). Dep. Inorg. Anal. Chem., Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). H. SPECKER

Zur **Abtrennung und Bestimmung der Platinmetalle** neben Nickel, Kupfer, Wismut und Zinn beschreibt S. T. PAYNE¹ die folgende Methode: Man schließt zunächst durch Schmelzen mit Natriumperoxid auf, destilliert *Osmium* und *Ruthenium* als Oxide ab und bestimmt beide gravimetrisch oder spektralphotometrisch. Die übrigen Platinmetalle werden in Nitritkomplexe übergeführt und mit Hilfe von Hydrolysereaktionen und einer Ionenaustauschersäule (Zeokarb 225) von anderen Metallen abgetrennt. Nach Zerstörung der Nitritkomplexe mit Perchlorsäure, bei der die im Original angegebenen Versuchsbedingungen genauestens eingehalten werden müssen (Explosionsgefahr!), werden die Platinmetalle *Platin*, *Palladium*, *Iridium* und *Rhodium* an einer Cellulosesäule in 2 Stufen chromatographisch getrennt und gravimetrisch oder spektralphotometrisch bestimmt.

¹ Analyst **85**, 698–714 (1960). Mond Nickel Co. Ltd., London (England).

KLAUS BRODERSEN

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über **Nachweis und Bestimmung von Organozinnverbindungen** berichtet K. BÜRGER¹. *Mono- und Di-alkyl- oder Aryl-zinnverbindungen* bilden mit *Brenzcatechinviolett* in alkoholischer Lösung einen blauen Komplex, in den das Zinn als gemischt organisch-anorganisches Kation (R_2Sn^{2+} bei Dialkyl- oder Aryl-zinn-salzen, R_3Sn^{3+} bei Monoverbindungen) eingeht. *Tri- und Tetra-alkyl- oder Aryl-zinnverbindungen* geben wegen der Ein- bzw. Nullwertigkeit des Zinns in diesen Verbindungen keinen Komplex. Versetzt man die blauen alkoholischen Brenzcatechinkomplexlösungen mit ÄDTA-Lösung, so wird der Komplex spontan zerstört und es erfolgt ein Umschlag der Farbe nach Gelb. — *Nachweis von Mono- und Di-verbindungen*. Man löst die Probesubstanz im Reagensglas in Methanol oder Aceton (gegebenenfalls unter Erwärmen), kühlt ab und gibt 3–5 Tr. 0,1%ige wäßrige Brenzcatechinviolettlösung zu. Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von Zinn an. Dann fügt man tropfenweise 0,1 m ÄDTA-Lösung zu. Erfolgt ein Umschlag nach Gelb, so sind Mono- und Di-alkyl- oder Aryl-zinnverbindungen anwesend. Bei Vorliegen anorganischer Zinnsalze bleibt die Lösung blau. — *Bestimmung*. Man löst die Probe in 20 ml Methanol in der Kälte, gibt 4 Tr. 0,1%ige alkoholische Brenzcatechinviolettlösung zu und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung. Der Ablauf der Titration ist streng stöchiometrisch. — Die *Bestimmung von Phenyl-zinnverbindungen* (Mono-, Di-, Tri- und Tetra-) ist auf Grund der Tatsache möglich, daß mit starker Salzsäure und Zink die Phenyl-Sn-Bindung gelöst und Benzol in Freiheit gesetzt wird. Das Benzol wird mit dem entstehenden Wasserstoff in Nitriersäure geleitet, dort zu Dinitrobenzol nitriert und nach Extraktion mit Butanol nach W. HAUCCOCK und E. A. LAWS² in alkalischem Medium zum violetten Nitronsäurefarbstoff umgesetzt. Der Acinitrofarbstoff ist unbeständig und ver-