

Untersuchung werden Anionit-Membranelektroden (hergestellt aus den Harzen AW-16, AW-17 und ÄDÄ-10) als Indicatorelektroden für die *potentiometrische Titration nach dem Fällungsverfahren zur Bestimmung von Halogen- und Sulfationen* benutzt. Im Falle der Halogenbestimmung erhält man Kurven wie bei Verwendung herkömmlicher Elektroden. Bei der Titration der Sulfationen liegt das Kurvenmaximum am Endpunkt.

¹ Ž. anal. Chim. **16**, 388–394 (1961) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-Staatsuniv. Leningrad (UdSSR). S. ECKHARD

Polarographie. Die Möglichkeit der schnellen Aufzeichnung polarographischer Kurven unter Verwendung einer Capillare mit horizontaler Hg-Austrittsöffnung untersuchen R. KALVODA und I. SMOLEK¹; vgl. ². Der Vorteil dieser Tropfanordnung liegt in geringeren Oscillationen der Kurven und in der kürzeren Tropfperiode, die es ermöglicht, die Spannungsänderung und damit die Aufzeichnung zu beschleunigen. So dauert z. B. die Bestimmung von Tl oder Cd 25 sec, von O₂ 2 min. Bei den Untersuchungen wurde eine Capillare von 100 mm Länge und 0,065 mm lichter Weite verwendet, die horizontal abgelenkt und nahe der Abbiegung abgeschnitten war. Das Hg-Reservoir wurde so gewählt, daß die Tropfperiode 0,4–0,7 sec betrug. Die Spannungsänderung betrug 1–2 V/min, die Papiergeschwindigkeit 8–10 cm/min.

¹ Zavodskaja Laborat. **27**, 549–550 (1961) [Russisch]. Polarogr. Inst. der Tschechoslov. Akad. der Wiss. (ČSSR). — ² SMOLEK, I.: Chem. Listy (Tschech.) **47**, 1667 (1953); vgl. diese Z. **142**, 433 (1954). — Chem. Zvesti **8**, 867 (1954).

G. WINKHAUS

Zur voltammetrischen Bestimmung von Metallen in niederen Konzentrationen empfehlen W. W. ULLMANN, B. H. PFEIL, J. D. PORTER und W. W. SANDERSON¹ die Verwendung einer Quecksilber-Bodenkathode, welche infolge ihrer großen Oberfläche einen bedeutend höheren Grenzstrom als bei Verwendung der Tropfelektrode liefert; außerdem ist der Reststrom bei der Bodenkathode sehr gering; so daß der für die Analytik wichtige Quotient aus Grenzstrom und Reststrom sehr günstige Werte annimmt. Als Anode dient dabei eine Silber-Silberchlorid-Gegenelektrode. Verf. erhalten mit diesem Elektrolysensystem Kurven, welche denen derivierter Polarogramme ähnlich sind. Die Spitzen dieser Kurven entsprechen in erster Näherung den klassischen Halbwellenpotentialen, der den Spitzen entsprechende Strom ist der Konzentration des jeweiligen Depolarisators proportional, wobei allerdings auf konstante zeitliche Potentialänderung geachtet werden muß. Verf. zeigen an Hand von Kurvenmaterial, daß es mit beschriebener Anordnung möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse bei Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel und Zink zu erhalten. Bei den angeführten Ionen ist es möglich, Konzentrationen von 1 µg/10 ml mit polarographischer Genauigkeit zu bestimmen.

¹ Analyt. Chemistry **34**, 213–216 (1962). Div. Labs. Res., New York State Dept. Health, Albany, N.Y. (USA). G. SCHÖBER

Die photometrische chelatometrische Titration von Ionen aus Gemischen kann nach D. A. ARKENS, G. SCHMUCKLER, F. S. SADEK und C. N. REILLEY¹ durch Verwendung von Cu als photometrischem Endpunktsindikator selektiv gestaltet werden. Aus einem Gemisch der Ionen M₁ und M₂ kann M₁ titriert werden, wenn es das stärkste Chelat bildet und sich dort nach dem Verbrauch von M₁ Cu^{II}-Chelat bildet. Bilden anschließend Cu und M₂ gleichzeitig das Chelat, so kann beim Weitertitrieren in der gleichen Probe M₂ bestimmt werden, wenn die für Cu^{II} benötigte Menge Titrierlösung durch vorherige gesonderte Bestimmung bekannt

war. — Bestimmt wurde *Ca* in Anwesenheit von *Mg* mit Äthylenglykol-bis-(β -amino-äthyl-äther)-*N,N'*-tetraessigsäure (ÄGTA) in 0,5 m Ammoniaklösung (p_H 10) bei 550 nm sowie *Zn* und *Cd* nebeneinander mit Diäthylen-triamin-pentaessigsäure (DTPA) in 0,5 m Ammoniak (p_H 10) bei 700 nm. Die Ergebnisse zeigen, daß *Ca* (8 mg) allein und in Anwesenheit der 20fachen Menge *Mg* mit $\pm 0,5\%$ Genauigkeit und *Zn* (0,8 mg) und *Cd* (0,5 mg) in wechselseitiger Anwesenheit der 20fachen Menge des anderen, nur mit einer Genauigkeit von 1,2% zu bestimmen sind.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 1664–1671 (1961). Dept. Chem., Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
S. PRAKASH

Bei der radiometrischen Titration mit automatischer Maßlösungszufuhr und kontinuierlicher Registrierung der Titrationskurve¹ haben J. TÖLGYESSY und V. ŠAJTER² ein elektromagnetisches Ventil eingeführt, das die Zufuhr von Maßlösung im Äquivalenzpunkt automatisch abstellt. Die Maßlösung fließt wie früher mit einer konstanten Geschwindigkeit in die Probelösung, die Zeit wird mit einer elektrischen Stoppuhr gemessen. Die Radioaktivität der titrierten Lösung, die stetig durch ein Geiger-Müller-Rohr zirkuliert, erzeugt eine Spannung an einem angeschlossenen Integrator deren minimaler Wert auf die Impulszahl für die Lösung im Äquivalenzpunkt eingestellt ist. Erreicht man dann während der Titration diesen Wert, wird der Zufluß an Titriermittel unterbrochen und gleichzeitig die Stoppuhr abgestellt. Aus der Titrationszeit kann bei konstantem Zufluß an Maßlösung das Volumen ermittelt werden. Benützt man direkt eine Bürette, ist die Stoppuhr überflüssig. Diese Apparatur wurde für die Titration einer mit ¹¹⁰AgNO₃ markierten Silbernitratlösung mit 0,1 n Salzsäure geprüft. Der Fehler ist $\pm 1\%$ für 5,0–6,1 mg Ag. Sie eignet sich besonders für Serienbestimmungen in Proben ähnlicher Zusammensetzung.

¹ TÖLGYESSY, J., u. V. ŠAJTER: Acta chim. Acad. Sci. hung. **26**, 179 (1961); vgl. diese Z. **185**, 385 (1962). — ² Chem. Zvesti **16**, 217–223 (1962) [Slowakisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Techn. Hochschule, u. Medizin. Fakultät der Univ., Bratislava (ČSSR).
L. SOMMER

Die Bestimmung von Spuren durch Aktivierungsanalyse bespricht J. HOSTE¹. Nach Aktivierung in einem Reaktor mit einem Fluß von z. B. 10¹² Neutronen/cm²·sec lassen sich die in der Tabelle aufgeführten Elemente in der angegebenen Nachweisempfindlichkeit bei einer Aktivität von 240 Teilchen/min bestimmen. Mit Hilfe radiochemischer Reinigungsoperationen und von Antikoinzidenzmessungen lassen sich viele Bestimmungen verfeinern, z. B. die zerstörungsfreie Analyse von Co in Fe, oder bei Verwendung eines γ -Spektrometers die Bestimmung von Zn, As, W, Fe und Na in Si oder von Cs, Ag und Rb in K-Na-Legierungen. Weitere Möglichkeiten sind geboten durch die verschiedenen Halbwertszeiten verschiedener Elemente, ferner durch Aktivierung mit schnellen Neutronen oder γ -Quanten. Bei der *Metallurgie der Halbleiter* sind die *Bestimmungen von As, Cu, Zn, Sb, Mo, P, Fe, Ga, In und Cd in Ge, Si und Se* im Konzentrationsgebiet von 10⁻² bis 10⁻⁵ ppm möglich. In der Geochemie kann die Verteilung von *Spurenelementen in Meteoriten, Tiefseebodenproben* usw., aber auch der ⁴¹Ar-Gehalt (aus ⁴⁰K) oder ¹⁸⁷Os (aus ¹⁸⁷Re) berechnet werden. In Biochemie und Medizin ist die Analyse von Cr, Zn, Co, Mn, Cu und Vanadium, ferner die Bestimmung von Na und K in Mikroproben (1 μ l) von Interesse. Toxikologische Probleme der As- und Hg-Analyse können leichter bearbeitet werden und auch die Bestimmung von Sr in Knochen ist möglich. Die Vor- und Nachteile der Aktivierungsanalyse werden eingehend besprochen.