

zwischen 50 und 100 mesh-Sieb) wird in eine 100 ml-Bürette als Säule gefüllt (mit 1%iger Salzsäure angerührt), mit 300 ml Waschlösung (10 ml konz. Salzsäure + 900 ml Wasser + 10 ml an SO_2 gesätt. Wasser auf 1 l aufgefüllt), anschließend mit 1 l Wasser und schließlich mit 300 ml 2 n Salzsäure gewaschen, so daß eine Säule entsteht, welche etwa $\frac{1}{3}$ der Bürette füllt und die Lösung mit 60–100 Tr. je Minute abfließen läßt. Auf diese Säule wird die Kobaltlösung (1 g) in 50 ml 2 n Salzsäure aufgegeben, die bis zu 1 mg Pb und Zn (zusammen nicht mehr als 2,0 ml) enthält. Es wird so oft mit 50 ml 2 n Salzsäure nachgewaschen, bis die abtropfende Lösung nahezu farblos ist, dann werden zur restlosen Entfernung des Co noch vier Portionen von je 50 ml 0,5 n Salzsäure aufgegeben, bis schließlich Pb und Zn mit 100 ml 0,005 n Salzsäure eluiert werden können. Diese letzte Fraktion wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 40 ml Grundlösung (250 g NaCl in 900 ml Wasser gelöst, mit 50 ml 2 n Salzsäure versetzt und auf 1 l aufgefüllt) aufgenommen, mit 5 ml Pufferlösung (385 g Ammoniumacetat in 500 ml Wasser gelöst, mit 286 ml Eisessig und Wasser auf 1 l aufgefüllt) versetzt und nach Zugabe von 0,5 ml 1%iger Gelatinelösung auf 50 ml aufgefüllt. Bei $5 \pm 0,5^\circ \text{C}$ oberhalb Raumtemperatur wird dann an der Tropfelektrode ($t = 3 \text{ sec}$) zwischen $-0,3$ und $-0,7 \text{ V}$ gegen die Bodenelektrode auf Blei, von $-1,0$ bis $-1,45 \text{ V}$ auf Zink polarographiert. Bei Testanalysen mit Zugaben von 0–1,0 mg Pb oder Zn werden Fehler von in der Regel nur 5% beobachtet.

¹ Analyst 86, 198–200 (1961). Rhoanglo Mine Services Std., Kitwe (Nordrhodesien). — ² Analyst 80, 595 (1955).
K. CRUSE

Zur amperometrischen Bestimmung von Titan haben H. TAKAO und S. MURASHI¹ auf Grund polarographischer Studien folgende Methode ausgearbeitet. Titan(IV) wird in einer Lösung von gleichen Mengen Chloressigsäure und Natriumacetat (0,1 n; pH -Wert 2, bei 25°C) mit etwa $8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Lösung von ÄDTA titriert. Für Gehalte zwischen 50 und 130 ppm wird am besten mit Gleichspannung (etwa $-0,4 \text{ V}$ gegen die Bezugslektrode), bei Gehalten zwischen 10 und 70 ppm besser mit einer Wechsellspannung von 20 mV gearbeitet. In beiden Fällen liegt dann der Fehler unter $\pm 0,2\%$. Auf den Einfluß von V, Cr, Ni, Fe, Cu, Co und Mn wird ausführlich eingegangen.

¹ Jap. Analyst 10, 160–165 (1961) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)
College of Engng., Univ. Osaka (Japan).
K. CRUSE

Die polarographische Bestimmung von Nitrit und Nitrat läßt sich nach einem Hinweis von R. ANNINO und J. E. McDONALD¹ verbessert durchführen, wenn in Citratpufferlösung gearbeitet wird. — *Vorschrift.* Zur Nitritbestimmung werden 25 ml 1 m Citronensäurelösung, die mit festem NaOH auf den pH -Wert 2 eingestellt ist, 10 min mit Stickstoff durchperlt, in Stickstoffatmosphäre wird dann die Nitritprobe zugefügt ($4\text{--}7 \cdot 10^{-4} \text{ m}$), schnell vermischt und sofort polarographiert. Der um den Grundstrom korrigierte Diffusionsstrom bei $-1,2 \text{ V}$ gegen die gesätt. Kalomelektrode wird ausgewertet. Ein Diffusionsstromabfall auf Grund einer Disproportionierung beträgt dann während 5 min höchstens 1%, gegenüber 5% in 0,1 n Salzsäure. — Vor der Nitratbestimmung wird $5 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Lösung entsprechend dem Nitratgehalt mit 0,01–0,02 g Natriumazid, 10 ml Wasser und 1 Tr. 0,1%iger Bromphenolblaulösung vermischt. Dann wird tropfenweise 2 n Salzsäure so lange zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr auftritt, 5 min (mit Unterbrechung) geschüttelt, mit 1 n Natronlauge neutralisiert (auf Blaufärbung) und schließlich bis zur Gelbfärbung mit 1 n Salzsäure versetzt. Nach Zugabe von 10 ml 10^{-3} m Uranylchloridlösung in 0,05 n Salzsäure wird auf 50 ml aufgefüllt und ein aliquoter Teil nach Behandeln mit Stickstoff (10 min) polarographiert. Es wird

wiederum der Diffusionsstrom bei $-1,2$ V ausgewertet. Nitrit kann auf diese Weise auch neben der 100fachen Nitratmenge auf 1–2% genau bestimmt werden. Die Nitratbestimmung neben der 0,1–17fachen Menge Nitrit gelingt in Übereinstimmung mit der Methode nach J. HASLAM und S. H. CROSS² auf 1% genau. Eine Analyse beansprucht etwa 30 min.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 475 (1961). Northeast Louisiana State College, Monroe, La. (USA). — ² J. Soc. chem. Ind. **64**, 259 (1945). K. CRUSE

Die gaschromatographische Analyse einiger flüchtiger Phosphorverbindungen wird von S. H. SHIPOTOFSKY und H. C. MOSER¹ untersucht. Zur Trennung von *Phosphortrichlorid* und *Phosphorthiochlorid* bzw. *Phosphortrichlorid* und *Phosphoroxylchlorid* eignet sich als Säulenfüllung Kel-F 90-Fett auf Fluoropak 80 (20 bis 80 mesh) im Verhältnis 1:10 bei Arbeitstemperaturen von etwa 100 bzw. 70° C und Säulenlängen von etwa 2,5 m. Infolge der Reaktionsfähigkeit der Phosphorverbindungen müssen Säulen und Detektor aus inerten Materialien sein (genaue Beschreibung in der Originalarbeit). — Eine Trennung von *Dimethylphosphit* und *Diäthylphosphit* gelingt glatt unter Verwendung von Apiezon K-Öl oder Dibutylphthalat auf Fluoropak 80 im Verhältnis 5,4:39 (Säulenlänge 86 cm, Temperatur 107° C). Für diese Verbindungen kann eine übliche Wärmeleitfähigkeitszelle (Gow Mac, Modell 9285) verwendet werden. — Bei allen untersuchten Verbindungen stimmen die Peakflächenprozentage gut mit den Gewichtsprozentagen überein.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 521–523 (1961). Dept. Chem., Kansas State Univ. Agricult. Appl. Sci., Manhattan, Kan. (USA). H. GARSCHAGEN

Die Bildung von Molybdänblau bei der colorimetrischen Mikrobestimmung von Phosphat in Abhängigkeit von Art und Konzentration des Reduktionsmittels, der Perchlorsäure und des Ammoniummolybdates usw. untersucht R. P. A. SIMS¹. Der zu reduzierende Komplex wird auf Grund eines Vergleiches mit den Spektren von C. WADELIN und M. G. MELLON² als Dodekamolybdophosphat angesehen. Verfißt man an, daß bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren dieser Komplex allgemein gebildet wird. Da jedoch je nach verwendetem Reduktionsmittel bei verschiedenen Wellenlängen die Absorption gemessen wird, wird eine heterogene Natur des Molybdänblaus angenommen. Als *Reduktionsmittel* werden *1,2,4-Triaminonaphtholsulfonsäure* (I), *schwefelsaures p-Methylaminophenol* (II), *2,4-Diaminophenoldihydrochlorid* (III), *SnCl₂* und *Hydrazinsulfat* verwendet. Es wird die Existenz von zwei isobestischen Punkten bei 660 und 900 nm angenommen. Eine stabile Färbung bei 660 nm wird nur von I erreicht, die der bei 820 nm bei Verwendung von II und III entspricht. Bei 900 nm absorbieren alle Arten von Molybdänblau gleich; sie wird als die geeignetste Wellenlänge empfohlen, da sie unabhängig vom gewählten Reduktionsmittel ist. Zur Messung der Absorption bei 820 und 900 nm sind jedoch Geräte mit rottemperndlichen Photozellen nötig. Über die Abhängigkeit der optischen Dichte von der Zeit bei Verwendung der einzelnen Reduktionsmittel, über den Einfluß der Temperatur usw. wird auf das Original verwiesen.

¹ Analyst **86**, 584–590 (1961). Genetics and Plant Breeding Res. Inst., Res. Branch, Dept. Agricult., Ottawa (Canada). — ² Analyt. Chemistry **25**, 1668 (1953).

R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Vanadium. Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von *Vanadium(III)* mit *Natrium-Metavanadat* unter Verwendung von Redox-Indikatoren beschreiben B. V. S. R. MURTY und G. GOPALA RAO¹. Eingehende Untersuchungen der Systeme Indikator-Oxydant und oxydierter Indikator-Reduktant haben ergeben, daß die Titration am zweckmäßigsten bei 45–50° C, in 1–3 n Salzsäure,