

röhrchen. Röhrchen mit 5,5 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge werden mit einer 18 cm langen Füllung versehen. Für die H_2S -Bestimmung werden 2,8 g Kupfersulfatpentahydrat in 50 ml Wasser gelöst und mit 100 g Sterchamolgrieß (0,2–0,3 mm) vermengt. Bei einem Hub mit dem Saugbalg (100 ml) entspricht eine Verfärbung von 18,0 cm Länge einem Gehalt von 5,9 Vol-% Schwefelwasserstoff. Für die SO_2 -Bestimmung werden 50 ml einer 2%igen Stärkelösung mit 100 g Sterchamolgrieß vermengt und in einer offenen Schale 1 Std bei 100° C getrocknet. Dann wird eine Lösung von 6,0 g Kaliumjodid und 2,9 g Jod in 50 ml Wasser zugemischt. Eine Entfärbung der Füllung von 18 cm Länge bei einem Hub mit dem Saugbalg entspricht 5,9 Vol-% $H_2S + SO_2$. — Die Übereinstimmung mit anderen Analysenverfahren wird als sehr gut beschrieben. Die Zusammensetzung der Füllung kann in weiten Grenzen variiert und der Meßbereich für beide Gase dementsprechend erweitert werden.

¹ Erdöl u. Kohle 14, 467–468 (1961). Esso AG, Raffinerie Hamburg, Hamburg-Harburg.
L. J. OTTENDORFER

Über die photometrische Spurenbestimmung von Tellur mit Bismuthiol(II) berichtet K. L. CHENG¹. Bismuthiol(II) (5-Mercapto-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-2-thion) bildet mit Tellur in saurem Medium (p_H 2–2,2) einen gelbgefärbten Komplex, der mit Chloroform bei p_H -Werten über 5 quantitativ extrahierbar ist. Zur Bestimmung kann entweder die Extinktion der wäßrigen Phase bei 395 nm oder die Extinktion des Chloroformextraktes bei 335 nm gemessen werden. In beiden Fällen ist das Beersche Gesetz voll gültig. Die Extraktionsmethode ist empfindlicher und weniger störanfällig. Eine Reihe von störenden Metallionen können mit ÄDTA oder Citrat maskiert werden, mit Ausnahme von Eisen, Kupfer, Quecksilber und Selen, die abwesend sein müssen. Selen kann mit Brom/Bromwasserstoff entfernt werden. Es eignet sich als Copräcipitans zur Anreicherung von Tellurspuren, wofür auch Berylliumhydroxid geeignet ist. — Zur Tellurbestimmung in Selen wird 1–2 mg der zu untersuchenden Probe, mit 0–40 µg Tellur, mit 0,5 ml red. Bromwasserstoffsäure versetzt. Es werden Bromdämpfe eingeleitet, das Gemisch wird auf 100° C erwärmt und zur Trockne eingedampft. Dieser Vorgang wird unter Zusatz von 1 ml Bromwasserstoffsäure und Bromdämpfen dreimal wiederholt. Der Rückstand wird dann 10 min auf 100° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 1 ml 1 m Citronensäurelösung, 6 ml 50%ige Ammoniumsulfatlösung (mit Schwefelsäure auf p_H 2,2 eingestellt), 20 ml Wasser und 3 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung des Reagenses zum Rückstand gegeben. Die Lösung bleibt 20–30 min stehen, dann wird der p_H -Wert auf 6,5 eingestellt und die Lösung mit 10 ml Chloroform extrahiert. Gegen einen Reagentienblindansatz wird die Extinktion bei 335 nm gemessen. Wenn keine zu hohe Empfindlichkeit erforderlich ist, kann auch die Extinktionsmessung bei 395 nm in der wäßrigen Phase vorgenommen werden. — Das Original enthält einige reaktionschemische Untersuchungen, die zeigen, daß der Tellur-Bismuthiol(II)-Komplex die Komponenten im Verhältnis 1:4 enthält.

¹ Talanta (London) 8, 301–312 (1961). RCA Labs., Princeton, N. J. (USA).

H. ZIMMER

Über eine indirekte maßanalytische Bestimmungsmethode von Chrom mit Permanganat berichten M. T. BECK und I. SERES¹. Wird eine Chrom(III)-salzlösung mit einem definierten Überschuß an Oxalsäure versetzt, der p_H -Wert mit Schwefelsäure auf 2–3 eingestellt und die Lösung zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein Bis(oxalato)-chrom(III)-komplex. Die überschüssige Oxalsäure wird mit Permanganat titriert. Die gebundene Oxalsäure wird bei der Titration mit Permanganat nicht oxydiert, so daß aus dem Permanganatverbrauch auf dem Chrom(III)-

gehalt der Lösung geschlossen werden kann. Vor der Rücktitration wird der Lösung Mangansulfat zugesetzt. Chrom(VI) kann ebenfalls bestimmt werden, da es in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat Oxalsäure stöchiometrisch oxydiert. Das gebildete Chrom(III) reagiert dann mit weiterer Oxalsäure wie oben beschrieben. Eisen(III), Aluminium und Kupfer(II) stören in Konzentrationen bis zu 0,0004 Mol nicht. Nickel und andere zweiwertige Metalle können in gleichen Mengen anwesend sein. Zur Bestimmung sollen nicht mehr als 25 mg Chrom vorliegen, da die intensive Färbung der Lösung eine Bestimmung größerer Mengen verhindert. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von Chrom(III) wird ein aliquoter Teil der Probelösung (< 25 mg Cr^{3+}) mit einem definierten Überschuß an 0,1 m Oxalsäurelösung versetzt, das Volumen auf etwa 100 ml gebracht und der pH-Wert auf 2–3 eingestellt. Die Lösung wird 15 min gekocht und dann auf 60° C abgekühlt. Es werden 5 ml 10%ige Mangansulfatlösung sowie 5 ml 20%ige Schwefelsäure zugegeben und in der üblichen Weise mit 0,1 n Permanganatlösung titriert. Der Fehler der Bestimmung ist kleiner als $\pm 1\%$. — Zur *Chrom(VI)-bestimmung* wird wie vorstehend beschrieben verfahren, jedoch erfolgt der Mangansulfatzusatz vor dem Kochen. Der Fehler der Bestimmung ist kleiner als $\pm 2\%$.

¹ Chemist-Analyst 50, 48–49 (1961). Inst. Anorg. Anal. Chem., Univ. Szeged (Ungarn). H. ZIMMER

Die chromatographische Verteilung von Natriumhalogeniden zwischen dem Kationit SBS (70% Styrol) und Wasser-Acetonlösungen studieren G. L. STAROVINĚC und S. A. MĚČKOVSKIJ¹. Für die Konzentrationen der Halogenide 0,05 bis 1,0 mg/ml sind die Verteilungsisothermen für Lösungen gegen die Molbrüche von Aceton $n = 0,7–0,8$ linear und die Verteilungskoeffizienten wachsen mit der sinkenden Löslichkeit der Halogenide in Wasser-Acetongemischen (der kleinste K-Wert = 2,05 für $n = 0,8$ ist bei NaJ, der größte K-Wert = 11,1 für $n = 0,5$ bei NaF). Die γ -Austauschersäulen (50 × 2 cm) enthielten Kationit in der Na-Form (Korngröße 0,25–0,50 mm), der mit 80%igem Aceton gequollen wurde. Das Gemisch der Natriumhalogenide wurde oben in festem Zustand aufgegeben, die bewegliche Phase passierte die Säulen mit der Geschwindigkeit 0,5 ml/min. Die Konzentration des Halogenids im Eluat wurde interferometrisch oder auch durch Flächenberechnung der Elutionskurven ermittelt. Die Trennung von 15,0 mg NaJ, je 20,2 mg NaBr, NaCl und NaF verlief in der angegebenen Folge quantitativ.

¹ Ž. anal. Chim. 16, 319–322 (1961) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lenin- Univ. Minsk (UdSSR). L. SOMMER

Fluorid. Zur *Bestimmung* beschreiben T. A. O'DONNELL und D. F. STEWART¹ eine potentiometrische Methode, die eine Genauigkeit von mindestens 0,2% zu erreichen gestattet, während die bisher in der Literatur beschriebenen Methoden mit relativ großen Unsicherheiten behaftet waren. Die Methode basiert auf der Tatsache, daß das Redoxpotential von Fluorkomplexen des Cers(IV) niedriger als das des nicht komplexen Ions liegt. Es wird daher die zu bestimmende, Fluorid enthaltende Lösung zu einem Cer(IV)–Cer(III) enthaltenden Halbelement beigemischt, während in einem zweiten, ähnlichen Halbelement eine Fluoridlösung bekanntem Gehaltes, zugegeben wird. Die Zugabe erfolgt so lange, bis die Potentialdifferenz der beiden durch eine Salzbrücke verbundenen Halbelemente gleich Null ist. — Die Methode kann zur Fluorbestimmung auch von ungepufferten Lösungen (z. B. nach der Willard-Winter-Destillation) verwendet werden und wird durch meist gleichzeitig vorhandene Chlorid-, Nitrat- und Sulfationen weder gestört noch in Genauigkeit und Spezifität beeinträchtigt. Lediglich bei äquimolekularen Mischungen von Fluorid und Chlorid werden um etwa 0,15% zu hohe Analysenwerte gefunden. Störungen in ungefähr derselben Größenordnung werden