

30 ml verdünnt und nach Zugabe von 0,1 g Pyrogallol und 0,38 g Ammoniumrhodanid bis zur Auflösung gerührt. Die das In als Rhodanid und das Sn als Pyrogallolchelate enthaltende Lösung wird dann mit Ammoniaklösung (1:1) auf den pH-Wert 1–1,2 gebracht, auf 50 ml verdünnt und ein aliquoter Teil nach Entfernen des Sauerstoffs (10 min) polarographiert. Gegen Eichpolarogramme werden die Stufen bei $E_{1/2} = -0,16$ (Sn^{IV}), $-0,42$ (Sn^{II}) und $-0,56$ V (In^{III}) gegen die gesätt. Kalomelektrode ausgewertet. Ein kleines Maximum bei der ersten Stufe kann durch wenig Gelatine eliminiert werden.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 1192–1193 (1961). Internat. Business Machines Corp., Poughkeepsie, N. Y. (USA). K. CRUSE

Zur chronopotentiometrischen Simultanbestimmung von Thallium und Blei verwenden S. BRUCKENSTEIN und T. NAGAI¹ die Abscheidung an einer amalgamierten rotierenden Platinelektrode und die Chronopotentiometrie bei der Wiederauflösung. — Die U-förmige an beiden Schenkeln horizontal eingeschmolzene Platinelektrode wird in 0,1 m Salpetersäure 3 min anodisch mit 10 mA vorbehandelt, anschließend weitere 3 min kathodisch polarisiert und bei $+0,55$ V gegen eine gesätt. Kalomelektrode so lange (~ 15 min) gegen die letzte polarisiert bis der Stromfluß auf etwa $1,5 \mu\text{A}$ abgefallen ist. Dann wird in 0,1 m Salpetersäure, die $5 \cdot 10^{-4}$ m an Hg^{II} und Tl^I oder Pb enthält, mit konstanter Stromstärke 5 min elektrolysiert. Beste Stromausbeute wird bei Elektrolyse mit 1,000 mA erhalten. Da ein Teil des abgeschiedenen Quecksilbers wieder durch Hg^{II} oxidiert wird, beträgt die Ausbeute an Quecksilber etwa 75%. Da das Quecksilberreduktionspotential in diesen Lösungen bei $-1,05$ V liegt, werden Thallium und Blei mit abgeschieden. Das Chronopotentiogramm für die Wiederauflösung kann bei anodischer (chemischer) Oxydation durch Hg^{II} (also unter Stromabschalten) oder bei umgepolteter Elektrolyse mit 1,000 mA aufgenommen werden. Gemische von $2 \cdot 10^{-7}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ m an Thallium und $2 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ m an Blei lassen sich auf diese Weise auf 2–8% genau für Tl und auf 0,5–7% genau für Blei analysieren. Sehr ausführliche Untersuchungen zur Sicherstellung gut meßbarer Übergangszeiten durch Abstimmung der abgeschiedenen Mengen, der Stromstärke bei Auflösung und vor allem über die Rolle der chemischen Oxydation durch Hg^{II} sowie über die Stöchiometrie der Reaktionen werden ebenfalls beschrieben.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 1201–1209 (1961). Univ., Minneapolis, Minn. (USA). K. CRUSE

Zinn. Für die colorimetrische Bestimmung des Zinns durch seine reduzierende Wirkung auf Phosphormolybdänsäure sucht H. NAMIKI¹ die günstigsten Versuchsbedingungen und empfiehlt, in 3,6 n schwefelsaurer Lösung zu arbeiten, die 0,4% KH₂PO₄ und 0,4% Ammoniummolybdat enthält. 0–15 ppm Sn lassen sich auf diese Weise erfassen.

In einer anschließenden Mitteilung berichtet H. NAMIKI² über den *Einfluß anderer Ionen* auf die colorimetrische Bestimmung des Zinns durch Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau. Zur Entfernung von störenden Ionen kann Zinn nach Zusatz von MnSO₄ und Oxydation mit Permanganat zusammen mit MnO₂ ausgefällt werden. Das Verfahren ist für die Bestimmung von 100–500 μg Sn in *Wasser, Messing und Stahl* geeignet.

¹ Jap. Analyst **10**, 895–900 (1961) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Yokohama Nat. Univ. (Japan). — ² Jap. Analyst **10**, 900–903 (1961) [Japanisch]. G. DENK

Werden Sn^{IV}-Ionen in einer Grundlösung aus Oxalsäure (0,2m) und NaBr (1 m) mit 0,004% Gelatine (pH 2,0–2,3) polarographiert, so tritt nach T. KITAGAWA¹ eine gut auswertbare Reduktionsstufe bei $E_{1/2} = -0,47$ V gegen die gesätt. Kalomel-

elektrode auf, bei der die Reduktion zum Metall erfolgt. Im Bereich 10^{-4} – 10^{-3} m Lösungen ist die Höhe der Diffusionsstromstufe dem Gehalt proportional. Die Diffusionsstromkonstante wird zu $5,40 \pm 0,02$ angegeben.

¹ Jap. Analyst **10**, 603–606 (1961) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dept. Chem., Fac. Sci., Osaka City Univ., Osaka (Japan). K. CRUSE

Frühere Untersuchungen¹ zur Trennung des Zirkoniums vom Hafnium mit Tributylphosphat als Extraktionsmittel setzen J. HURÉ, M. RASTOIX und R. SAINT-JAMES² fort. Sie bestimmen die chemischen Gleichgewichte, von denen die Trennung der beiden Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Lösungsmittelinflusses abhängt. Die Verf. stellen die Bedingungen für die Phasenbildung eines Gemisches von Tributylphosphat, Verdünnungsmittel (technische Kohlenwasserstoffgemische) und Zirkonium fest. Es konnte eine Reaktion zwischen Tributylphosphat und Zirkonium nachgewiesen werden, die zur Bildung von Dibutylphosphat führt, das seinerseits einen Komplex mit Zirkonium bildet.

¹ HURÉ, J., M. RASTOIX u. R. SAINT-JAMES: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **25**, 1 (1961); vgl. diese Z. **188**, 123 (1962). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **25**, 118–128 (1961). Centre d'études nucl. Saclay, Dépt. métall., Service A.R.C.A., Gif-sur-Yvette, Seine et Oise (Frankreich). S. ECKHARD

Zur gravimetrischen Bestimmung von Phosphat fällt D. FILIPOV¹ in einer Lösung, die 0,6–1,2 n an Salz- oder Schwefelsäure ist, gelbes Chinolinmolybdatophosphat aus und reduziert dieses mit Hydrazinsulfat zu einer blauvioletten Verbindung. Silicat- und Arsenationen stören. Kieselsäure wird in saurer Lösung ausgeschieden, AsO_4^{3-} kann mit KJ zu AsO_3^{3-} reduziert werden. — *Phosphatbestimmung in einem arsenhaltigen Eisenmineral*. Man löst 0,5–1 g der Probe mit 10 bis 12 ml Königswasser, erhitzt 10–15 min auf dem Sandbad, dampft ein, nimmt mit Salzsäure auf und dampft insgesamt 2–3 mal mit Salzsäure zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man unter Erwärmen mit 8–10 ml Salzsäure (D 1,19) und 20–30 ml Wasser auf, filtriert und wäscht 3–4 mal mit Wasser. Man kann aber auch die Lösung in Königswasser mit 6–8 ml Schwefelsäure (1:1) erhitzen. Wenn SO_3 -Nebel auftreten, raucht man noch 1–2 min weiter ab, verdünnt nach dem Abkühlen mit 20–30 ml Wasser, erwärmt, filtriert und wäscht mit Wasser. Um AsO_4^{3-} zu reduzieren, gibt man 1 g KJ hinzu und entfärbt nach 1–2 min das ausgeschiedene Jod durch Zutropfen einer 10–30%igen Natriumsulfatlösung. Wenn die Mischung 2–3 min farblos geblieben ist, versetzt man sie mit 2 g Weinsäure und 10 ml 2%iger Hydrazinsulfatlösung, verdünnt auf 120 ml und gibt 20 ml 5%ige Ammoniummolybdat- und 30 ml 2%ige Chinolinhydrochloridlösung hinzu. Beim Erhitzen auf 90–100° C bildet sich das blaue Chinolinmolybdatophosphat. Nach dem Abkühlen auf 15–20° C filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht 5–6 mal mit einer Lösung, die durch Verdünnen von 25 ml 2%iger Chinolinhydrochloridlösung auf 1000 ml erhalten wurde und trocknet bei 150° C zur Gewichtskonstanz. Der Faktor für die Umrechnung auf P ist 1/71,428.

¹ Dokl. bolgar. Akad. Nauk. **14**, 687–690 (1961).

G. DENK

Arsen. In einer vorläufigen Mitteilung berichtet K. ŠTUDLAR¹ über die *Extraktion von Arsen(V) aus schwefelsauren, Kaliumbromid enthaltenden Lösungen*. Aus einer 14–17 n schwefelsauren und 200 mg Kaliumbromid/25 ml enthaltenden Lösung lassen sich 100 μg As^{5+} quantitativ mit Tetrachlorkohlenstoff (25 ml) extrahieren. Aus der organischen Phase läßt sich das Arsen mit 25 ml Wasser reextrahieren und nach Neutralisation mit Natronlauge photometrisch über den