

heißer 5%iger Ammoniumoxalatlösung. Einen aliquoten Teil (1,5–5,0 ml) versetzt man mit 0,1–1,5 ml 0,5 m ÄDTA-Lösung, erwärmt am Wasserbad auf 50°C und ergänzt mit 5%iger Ammoniumoxalatlösung auf 10 ml. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur titriert man mit 0,002–0,004 m Brenzcatechinslösung bei +0,58 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode). — Nach diesem Verfahren wurden 16 µg Nb neben dem 500fachen Überschuß an W und gleichzeitig 980fachem an Eisen bestimmt. Die relativen Fehler betragen höchstens 5%. — Bei der *Analyse von Wolframit* schließt man 0,1 g Mineral im Quarztiegel mit 0,5 g Kaliumpyrosulfat bei möglichst niedriger Temperatur auf. Man dampft den größten Teil der Schwefelsäure ab und löst dann die Schmelze in heißer 5%iger Ammoniumoxalatlösung. Das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei der Stahlanalyse, nur muß man noch vor der Titration eine berechnete Eisenmenge zugeben, um einen mindestens 2fachen Eisenüberschuß gegenüber dem Wolfram zu erzielen. Die relativen Fehler bei der Wolframitanalyse sind 3–5%.

¹ Zavodskaja Laborat. **30**, 1329–1330 (1964) [Russisch]. Universität Leningrad (UdSSR).
M. BARTUŠEK

Niob von Tantal und Titan trennen I. M. GIBALO, I. P. ALIMARIN und P. DAVAADORŽ¹ mit Hilfe von Ammoniumpyrrolidincarbamidat (I) in Chloroform in Gegenwart von Weinsäure ab. Die Extraktion erfolgt bei pH 4–5 (Ammoniumacetatpuffer) oder aus 8–10 n Salzsäure, und der Extraktions- und Trennungsgrad dieser Extraktionen wird radiochemisch kontrolliert. Bei der Trennung von Tantal wird zu der Lösung der Pyrosulfatschmelze in 2%iger Weinsäure ein 20facher Überschuß von (I) zugegeben und 20–30 min mit gleichem Volumen CHCl₃ extrahiert. Tantal stört beim Verhältnis Nb:Ta über 1:1,5, von dem ab die Extraktion von Nb(I) nicht mehr quantitativ ist. Dieselbe Erfahrung haben die Verf. bei der Extraktion von 9 n Salzsäure gemacht. Für die Trennung von Titan eignet sich am besten die 8–10 n Salzsäure in Gegenwart von Weinsäure, wo die dreimalige Extraktion von Nb(I) quantitativ ist und auch ein 100facher Überschuß von Titan nicht stört.

¹ Ž. anal. Chim. **19**, 467–469 (1964) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosow- Univ., Moskau (UdSSR).
L. SOMMER

Die quantitative Spektralanalyse der Isotopenzusammensetzung von Sauerstoff beschreiben B. V. LYOV, V. I. MOSIČEV und S. A. SENJUTA¹. Die Grundlage des Verfahrens bildet die photometrische Messung der Intensität der Kanten der 1,0 Bande des Systems (Durchgang $B^1 \Sigma \rightarrow A^1 \Pi$) im CO-Spektrum. Die Spektren wurden durch elektrodenfreie Hochfrequenzentladung angeregt. Im Konzentrationsintervall von 1–31% ¹⁸O ist die Eichkurve geradlinig. Die Standardabweichung beträgt im Mittel $\pm 0,5\%$, die nötige Gasmenge etwa 10 ml, Analysendauer 20 min. Die Spektren wurden mit einem Gitterspektrographen DFS-13 (Gitter 600 Striche/mm, Expositionszeit 5–10 min) aufgenommen. Für die Messung ist die Bandenkante bei 4123,6 Å geeignet; die Isotopenverschiebung der Kante beträgt 9 Å.

¹ Zavodskaja Laborat. **28**, 1322–1324 (1962) [Russisch]. Staatsinst. angew. Chemie.
J. MALINOWSKI

Über die titrimetrische Bestimmung von sehr kleinen Mengen Schwefelwasserstoff und löslicher Sulfide berichten L. BARTOVSKÁ und Č. ČERNÝ¹. Sie stellten fest, daß die Methode von BETHGE², der die Oxydation $3 S^{2-} + 4 JO_3^- = 3 SO_4^{2-} + 4 J^-$ und die anschließende jodometrische Bestimmung des unverbrauchten Jodats zugrunde liegen, auch auf sehr verd. Jodatlösungen anwendbar ist. $5 \cdot 10^{-8}$ bis

$9 \cdot 10^{-4}$ n KJO_3 -Lösungen sind in siedender 2,9 n Natronlauge vollkommen beständig und setzen sich mit Sulfid auch beim Äquivalentverhältnis $\text{JO}_3:\text{S}^{2-} = 2:1$ quantitativ um. Voraussetzung für die Beständigkeit von $9 \cdot 10^{-4}$ n Jodatlösung sind absolut reine KOH- bzw. NaOH-Lösungen (Herstellung durch Zersetzen von elektrolitisch bereitetem K-Amalgam mit red. Wasser). Verff. bestimmten in Anlehnung an die Bethge-Methode mit Hilfe von $5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $9 \cdot 10^{-4}$ n KJO_3 beim Verhältnis $\text{JO}_3:\text{S}^{2-} = 3:1, 2:1$ und $3:2$ Mengen von 0,5 mg/S ml bzw. 25 $\mu\text{g}/\text{S ml}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 1,1\%$ bzw. $\pm 0,5\%$.

¹ Chem. Listy 58, 1168–1170 (1964) [Tschechisch]. (Mit dtsh. Zussass.) Lehrstuhl für phys. Chem. der Chem.-technolog. Hochschule, Prag (ČSSR). — ² BETHGE, P. O.: Anal. chim. Acta 9, 129 (1953); 10, 113, 310 (1954); vgl. diese Z. 144, 377 (1955); 145, 305 (1955); 153, 292 (1956). A. EMR

Die Bestimmung von Schwefeldioxid nach P. W. WEST und G. C. GAEKE¹ haben H. A. HUITT und J. P. LODGE jr.² untersucht und eine mögliche Verbesserung diskutiert, die darin besteht, daß eine starke Farbtintensivierung durch die Gegenwart von 3–5 Mol N,N-Dimethylformamid erreicht werden kann. Während bei dem Verfahren bisher ein Gleichgewichtsgemisch aus mono-, di- und trisubstituiertem Pararosanilin-Formaldehyd-Schwefeldioxid-Reaktionsprodukten entstand, wird durch die Gegenwart von N,N-Dimethylformamid die Bildung von trisubstituierten Pararosanilinprodukten gefördert. Zu den Versuchen wurden folgende Mengenverhältnisse verwendet: 1–5 ml Schwefeldioxidlösung, 2–5 ml N,N-Dimethylformamid (= 3–5 Mol), 1 ml 0,02% ige Formaldehydlösung, 1 ml 0,4% ige Pararosanilinlösung; mit Natriumtetrachloromercuratlösung wurde auf 12 ml ergänzt und 30 min nach Zugabe des Pararosanilins die Absorption abgelesen. Eine genaue Arbeitsvorschrift wurde nicht angegeben.

¹ Analyt. Chemistry 28, 1816 (1956); vgl. diese Z. 157, 459 (1957). — ² Analyt. Chemistry 36, 1305–1308 (1964). Nat. Center Atmospheric Res., Boulder, Colo. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

Die Bestimmung von Thionylchlorid neben Chloriden und Oxidchloriden von Schwefel führt G. V. ZAVAROV¹ folgendermaßen durch. Man hydrolysiert SOCl_2 in Tetrachlormethanolösung mit Hilfe des Kristallwassers des Aluminiumalauns und absorbiert das dabei entstehende Schwefeldioxid in Jodlösung und bestimmt den Jodverbrauch. Unter den Schwefelchloriden und -oxidchloriden gibt nur SOCl_2 bei einer solchen Hydrolyse flüchtige Produkte, die Jod reduzieren. Die Hydrolyse von SOCl_2 verläuft zwar viel langsamer als die von SO_2 , wird aber von Chlorwasserstoff, der sich bei Hydrolyse von Thionylchlorid bildet, katalysiert. Man muß also beim Jodverbrauch eine durch Anwesenheit von SOCl_2 verursachte Korrektur abziehen. Bei der Untersuchung von SOCl_2 -Präparaten zeigt sich, daß die frisch hergestellten kein SOCl_2 enthalten, in den älteren aber SOCl_2 deutlich nachweisbar ist. — *Methode.* Von der Probelösung in CCl_4 , die 300 mg Schwefelchloride und -oxidchloride enthält, werden Schwefeldioxid und Chlor entfernt². Diese Lösung wird mit Tetrachlorkohlenstoff auf 25 ml ergänzt. Zur Analyse nimmt man 10 ml. Diese Probe gibt man in eine Waschflasche, fügt 2,5 g fein zerriebenen kristallinen Alaun und 0,3 ml 1% ige SO_2OHCl -Lösung in Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Man leitet vorher mit CCl_4 gesätt. CO_2 mit einer Geschwindigkeit von 0,3–0,4 l/Std durch die Waschflasche mit der Probe. Wenn sich etwas Thionylchlorid verflüchtigt, wird es in einem folgenden U-Rohr in Tetrachlorkohlenstoff mit Alaun absorbiert und hydrolysiert. Weiter perlt das Trägergas durch ein 8faches U-Rohr mit 10 ml CCl_4 und ein Absorptionsgefäß mit 0,02 n Jodlösung und zuletzt durch 3 Waschflaschen mit Kaliumjodidlösung, wo das flüchtige Jod sorbiert wird. Das