

Den Gesamtaufbau der Anlage erläutert ein Blockdiagramm. Es werden die Reproduzierbarkeit und einige Ergebnisse diskutiert, die bei wechselstrompolarographischen Messungen des Systems Eisen(II)/Eisen(III) in 0,5 M Kaliumoxalatlösung erhalten wurden.

1. Anal. Chem. **38**, 1130—1136 (1966). Dept. Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill. (USA).
H. MONIEN

Untersuchungen zur instrumentellen Kompensation von nichtfaradayschen Effekten bei voltammetrischen Techniken. E. R. BROWN, T. G. McCORD, D. E. SMITH und D. D. DEFORD [1]. In der umfangreichen Arbeit werden die apparativen Möglichkeiten diskutiert, die dazu dienen, den Ohmschen Spannungsabfall in der Lösung und Kapazitätseffekte zu kompensieren. Hierzu gehören die Anwendung von Potentiostaten und solche instrumentelle Techniken, bei denen der nichtfaradaysche Stromanteil vom faradayschen Strom subtrahiert wird. Die gegebenen Möglichkeiten werden auf cyclisch-voltammetrische, auf wechselstrompolarographische Messungen und auf Messungen der höheren Harmonischen in der Wechselstrompolarographie angewandt.

1. Anal. Chem. **38**, 1119—1129 (1966). Dept. Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill. (USA).
H. MONIEN

Voltammetrie in Ammoniumfluoridlösung. A. G. HAMZA und J. B. HEADRIDGE [1]. Das voltammetrische Verhalten von 19 Kationen und Anionen untersuchen Verff. in 1 M Ammoniumfluoridlösung an der rotierenden Platinelektrode (Oberfläche 0,0389 cm², 615 Upm). Kaliumhexacyanoferrat(II) und Mangan(II) werden reversibel, Eisen(II), Jodide, Vanadium(IV) und Thallium(I) werden irreversibel oxidiert. Irreversibel reduziert werden Silber(I) und Antimon(V). Antimon(III), Arsen(III) und Arsen(V), Bromide, Chrom(III) und Chrom(VI), Kupfer(II), Eisen(III), Nickel(II) und Vanadium(V) sind bei einem Elektrodenpotential größer als 0,0 V (gegen G.K.E.) weder reduzierbar noch oxidyierbar. — Die reversibel verlaufende Oxydation von Mangan(II) wird nur durch Vanadium(IV) und größere Mengen von Kobalt gestört. Wenn die Störung durch Vanadium beseitigt wird, kann Mangan in Stählen und Gußeisen mit niedrigen Kobaltgehalten auf folgende Weise bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,1 g der Probe in 10 ml konz. Salzsäure, der etwa 5 Tr. konz. Salpetersäure zugesetzt sind, dampft bis fast zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit 5 ml konz. Salzsäure auf und dampft zur restlosen Entfernung von Stickoxiden noch einmal ab. Der Rückstand wird darauf in 10 ml 10 M Fluorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammoniaklösung auf pH 6,2 gebracht. Zur Oxydation von Vanadium setzt man genügend 0,1 M Kaliumdichromatlösung hinzu und ergänzt das Lösungsvolumen mit Wasser auf 100 ml. Ohne zu entlüften wird nun voltammetriert und die Höhe des Diffusionsstromes bei + 0,8 V (G.K.E.) gemessen. Die Auswertung geschieht über eine Eichgerade, die im Bereich von $6 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-4}$ M Mangan geradlinig verläuft. In $6 \cdot 10^{-4}$ M Lösung beträgt die relative Standardabweichung des Analysenergebnisses 1,1%.

1. Talanta **13**, 1397—1400 (1966). Dept. Chem., Univ. Sheffield 10, (Großbritannien).
H. MONIEN

Extraktion von Metallionen mit Isooctylthioglykolat. J. S. FRETZ, R. K. GILLETTE und H. E. MISHMASH [1]. Wismut(III), Kupfer(II), Gold(III), Quecksilber(II) und Silber(I) werden aus 0,1 M salpetersaurer Lösung quantitativ extrahiert, Antimon(III) und Zinn(IV) nur teilweise, Isooctylthioglykolat kann mit Cyclohexan, Chloroform oder Äthylacetat verdünnt werden. — *Verfahren.* 10 ml 0,05 M Metallionenlösung in 0,1 M oder 1,0 M Salpetersäure werden in einem 125 ml-

Scheidetrichter mit 1 ml Isooctylthioglykolat versetzt und 2 min kräftig geschüttelt. In einigen Fällen benötigt man Chloroform, um die extrahierten Metallionen in Lösung zu halten. Die Rückextraktion aus der organischen Phase kann mit dem gleichen Volumen wäßriger Salzsäure erfolgen, 4 M für Wismut und Kupfer, mindestens 8 M für Quecksilber, und mindestens 10 M, um Silber zurückzuextrahieren. Mit dieser Extraktionsmethode können folgende Elemente aus 0,1 M Salpetersäure nicht extrahiert werden: Alkalimetalle, Aluminium(III), Cadmium(II), Chrom(III), Kobalt(II), Eisen(III), Blei(II), Magnesium(II), Mangan(II), Molybdän(VI), Nickel(II), Seltene Erden(III), Uran(VI) und Zink(II). Erhöht man den pH-Wert vor der Extraktion, so können einige der o. a. Elemente extrahiert werden. Sehr nützlich zur Trennung der Metalle erwies sich auch eine Kolonne, gefüllt mit Teflon-6, imprägniert mit Isooctylthioglykolat. Alle Isooctylthioglykolat-Metallionen-Komplexe, mit Ausnahme des Quecksilberkomplexes, sind gelb.

1. Anal. Chem. **38**, 1869—1872 (1966). Inst. Atomic Res. and Dept. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). K. H. BIRB

Vollautomatische Analysenverfahren auf Grund von Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei katalysiertem Reaktionsverlauf. H. L. PARDUE [1]. Zwei Modelltitrationen werden besprochen, und zwar die Reaktion von Jod mit Azid, die durch Cystin katalysiert wird, und die Reaktion von Glucose mit Sauerstoff, deren Reaktionsverlauf mit Jodid, das mit dem Wasserstoffperoxid reagiert, verfolgt werden kann. Die Messungen werden potentiometrisch ausgeführt und im Diagramm der zeitliche Ablauf gegen die gemessene EMK aufgetragen. Das Original enthält das schematische Fließbild zum Analysengang.

1. Rec. Chem. Progr. **27**, 151—163 (1966). Chem. Dept., Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). K. HENNING

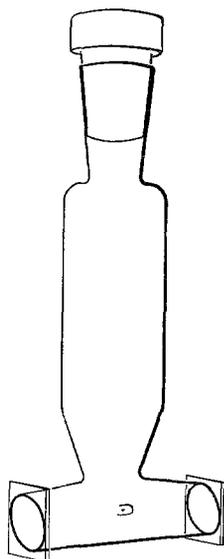


Abb. 1. Titrationszelle zum Unicam SP 600 nach GALÍK

Die spektrophotometrische Extraktionstitration zur Spurenbestimmung. A. GALÍK [1]. Das Verfahren wird am Beispiel der *Dithizonate von Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Zink, Kobalt, Silber und Wismut* besprochen. Verwendet wird ein „Unicam SP 600“-Spektrophotometer mit einer speziell konstruierten Titrationszelle (siehe Abb. 1) mit einer Schichtdicke von 0,45 cm und einem Gesamtvolumen von 25 ml. — *Arbeitsweise.* 20 ml der zu untersuchenden Lösung werden in die Titrationszelle gegeben, der entsprechende pH-Wert eingestellt und je 0,100 ml einer 100 μ M Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff aus einer Mikrobürette zugegeben. Danach wird 20—30 sec geschüttelt und nach Phasentrennung die Absorption gemessen. Mit einer Lösung bekannten Gehaltes wird eine Eichreihe aufgestellt, wobei der Äquivalenzpunkt sich durch einen Knickpunkt im Diagramm (Extinktion gegen zugesetztes Volumen) ergibt. Da beim Kupfer- und Wismutdithizonat die Unterschiede in den Extraktionskonstanten genügend groß sind, können diese Elemente in einer Lösung bestimmt werden. Hierbei ergeben sich im Diagramm zwei deutlich erkennbare Knickpunkte, aus denen der Gehalt der einzelnen Elemente abgelesen werden kann.

1. Talanta **13**, 109—115 (1966). A.S. Popov's Res. Inst. Radio a. Telecommun., Prag (ČSSR). K. HENNING