

Ebenso ist ein Blindwert zu ermitteln, der von dem gefundenen Ergebnis abgezogen werden muß. — Bei einem Stickstoffgehalt bis  $10 \mu\text{g}$  sind die Werte auf  $\pm 5\%$  und bei einem Gehalt bis  $150 \mu\text{g}$  auf  $\pm 1\%$  reproduzierbar. Die Empfindlichkeit des Verfahrens kann um das Hundertfache gesteigert werden, wenn man nach entsprechender Modifikation der Methode im Mikromaßstab arbeitet. — *Nessler's Reagens*. Man löst  $50 \text{ g KJ}$  in wenig kaltem Wasser, gibt gesätt. Quecksilberchloridlösung zu bis eine leichte Trübung auftritt und verdünnt nach Zugabe von  $400 \text{ ml } 50\%$ iger Kalilauge auf  $1 \text{ l}$ . — *Natronlauge*.  $500 \text{ g NaOH}$  werden in  $1100 \text{ ml}$  Wasser gelöst und über Nacht über Devarda'scher Legierung stehen gelassen. Dann dampft man bis auf  $200 \text{ ml}$  ein und füllt nach dem Abkühlen auf  $1 \text{ l}$  auf.

<sup>1</sup> Analyst **85**, 564—567 (1960). Austr. Defence Sci. Service, Defence Standards Labs., Maribyrnong, Victoria (Australien). ANNEMARIE HOLLSTEIN

**Den Einfluß von Chloridionen auf die Nitratbestimmung nach LEITHE** (Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Titration des Überschusses mit Kaliumdichromat gegen Ferroin) untersuchen C. HEITNER-WIRGUIN und D. FRIEDMAN<sup>1</sup>. Die Autoren konnten keine Beschleunigung der Reaktion durch Chloridion feststellen. Falls die (stark schwefelsaure) Probe gekocht wird, ist ein Einfluß auf den Blindwertverbrauch an Kaliumdichromatlösung zwar feststellbar, kann aber stöchiometrisch nicht erfaßt werden. Die Absorptionsspektren zeigen, daß von den bekannten Komplexen  $(\text{FeCl})^+$ ,  $(\text{FeCl}_2)^+$  und  $(\text{FeCl}_4)^{2-}$  die beiden letzten in der Lösung enthalten sind. Die von diesen Komplexen herrührende starke Gelbfärbung der Probe verschwindet beim Verdünnen. Die Genauigkeit der analytischen Bestimmung der Nitrationen bleibt durch den Zusatz von Chloridion unbeeinflusst, doch muß in der Blindprobe dieselbe Konzentration an Chloridion vorliegen.

<sup>1</sup> Talanta (London) **7**, 121—123 (1960). Dep. Inorganic Anal. Chem., Hebrew Univ. Jerusalem (Israel). L. J. OTTENDORFER

**Zur gasphasenchromatographischen Analyse von Gemischen von Phosphor-trichlorid und Phosphoroxychlorid** gibt F. G. STANFORD<sup>1</sup> folgende Daten bekannt: Gerät: Griffin and George Mk II Gaschromatograph mit Katharometer und Probeneinführung mittels gewogener Capillare; Kolonne:  $180 \times 0,6 \text{ cm}$  mit  $23\%$  (Gew./Gew.) Silicon-Elastomer E 301 auf Celite 545 (80—120 mesh); Temperatur:  $63^\circ\text{C}$ ; Trägergas: Stickstoff,  $1,75 \text{ l/Std}$ , vorgetrocknet über  $90 \text{ cm}$  Anhydron; Eingangsdruck:  $63 \text{ cm}$ ; Ausgangsdruck:  $24 \text{ cm}$ ; Brückenstrom:  $100 \text{ mA}$ ; Detektorempfindlichkeit:  $1/4$ . Die Anzeige ist linear für  $1—10 \text{ mg}$  jeder der beiden Verbindungen. Bei über  $10 \text{ mg}$  Probe wird die Skalenlänge überschritten. Wenn etwa  $100 \text{ mg}$  Probe aufgegeben werden, können bis zu  $0,25\%$  der Beimengung bestimmt werden. Die Retentionszeiten sind  $8,5 \text{ min}$  für Trichlorid und  $15,5 \text{ min}$  für Oxychlorid. Eine Probe von kommerziellem Phosphortrichlorid (B.D.H.) enthielt  $1,5\%$  (Gew./Gew.) Phosphoroxychlorid.

<sup>1</sup> J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 419 (1960). Radiochem. Centre, Amersham, Bucks. (England). L. J. OTTENDORFER

**Die Bildung und Stabilität von Tellur(VI)-Verbindungen** während der Oxydation saurer, neutraler und alkalischer Lösungen von  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -Verbindungen wird von A. SCHNEER und M. ÖRDÖGH<sup>1</sup> durch ein einfaches papierchromatographisches Verfahren verfolgt. Es können damit etwa  $2 \mu\text{g Te}^{\text{VI}}$  in Gegenwart beträchtlicher Mengen von  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -Verbindungen nachgewiesen werden und  $< 1 \mu\text{g Te}^{\text{IV}}$  in Gegenwart großer Mengen von  $\text{Te}^{\text{VI}}$ -Verbindungen. Nebeneinander können  $4,8 \mu\text{g Te}^{\text{IV}}$  und  $100 \mu\text{g Te}^{\text{VI}}$  oder umgekehrt leicht bestimmt werden. Man findet für  $\text{Te}^{\text{VI}}$  einen  $R_f$ -Wert von  $0,08—0,15$  und für  $\text{Te}^{\text{IV}}$  von  $0,51—0,61$ , je nach der Basizität der

aufgetragenen Lösung (sinkend mit steigender Basizität). So sinken z.B. die  $R_f$ -Werte 0,55 und 0,53, die in einer sauren Lösung von  $44 \mu\text{g Na}_2\text{TeO}_3$  bzw. in einer wäßrigen Lösung von  $107 \mu\text{g Na}_2\text{TeO}_3$  gemessen werden, auf 0,33 bei Verwendung einer 2 n Natronlauge, die etwa  $59 \mu\text{g NaTeO}_3$  enthält. In alkalischen Lösungen erfolgt die Oxydation zu der stabilen  $\text{Te}^{\text{VI}}$ -Verbindung schneller. Bei der Chromatographie derartiger Lösungen wandert das erzeugte  $\text{NaClO}_3$  zusammen mit der Lösungsmittelfront ( $R_f$  0,95–0,97), das  $\text{NaCl}$  verläßt die Grundlinie ( $R_f$  0,1), und  $\text{Te}^{\text{IV}}$  und  $\text{Te}^{\text{VI}}$  können gut nebeneinander bestimmt werden ( $R_f$  0,51–0,61 bzw. 0,08–0,15). — Verf. arbeiten bei  $20^\circ\text{C}$  auf Schl. & Sch. Filterpapier 2043 A nach der aufsteigenden Methode in einem geschlossenen Glaszylinder unter Verwendung von mit 3 n Salzsäure gesätt. n-Butanol als Laufmittel. Die Lösung wird mit einer Mikropipette auf das Papier getropft und, besonders bei der sauren  $\text{Te}^{\text{VI}}$ -Lösung, durch einen kalten Luftstrom getrocknet; das Lösungsmittel wandert in etwa 15 Std 20 cm weit. Nach der Trennung wird das Papier durch einen Strom warmer Luft oder durch Aufhängen in geeigneter Entfernung eines IR-Strahlers getrocknet. Bei Betrachtung des noch feuchten Chromatogramms im UV-Licht erscheint das anwesende  $\text{NaClO}_3$  als dunkler Fleck. Am besten werden die Flecken durch Besprühen mit einer Zinn(II)-chloridlösung sichtbar gemacht. Auch mit saurer Kaliumjodidlösung können sowohl  $\text{Te}^{\text{VI}}$ - und  $\text{Te}^{\text{IV}}$ - als auch  $\text{ClO}_3$ -Ionen identifiziert werden. Die Na-Ionen werden durch Besprühen mit Zinkuranylacetat sichtbar und durch die gelbgrüne Fluoreszenz im UV-Licht identifiziert.

<sup>1</sup> J. Chromatogr. (Amsterdam) 4, 319–322 (1960). Central Inst. Physics Budapest (Ungarn). LISELOTT JOHANSEN

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Chrom(III) mit ÄDTA geben G. DEN BOEF, W. J. DE JONG, G. C. KREJN und H. POPPE<sup>1</sup> 3 Methoden bekannt. Bei den beiden ersten (Methode A und B) werden die Störelemente (Cu, Fe, Co, Ni) mit Thioacetamid in Gegenwart von ÄDTA abgeschieden, während bei der dritten die Abtrennung durch Messung der Extinktion vor und nach der Bildung des Cr-ÄDTA-Komplexes umgangen wird. — *Ausführung. Methode A.* (Co, Ni abwesend; Fe, Al, Mn, Zn anwesend): 2,5 ml Lösung mit 0,15–4 mg Chrom(III) werden in einem Zentrifugenröhrchen gegebenenfalls nach Oxydation des Eisens mit Brom und Verkochen des Oxydationsmittels mit 1 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung versetzt und 30 min im Wasserbad auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak versetzt, bis die purpurrote Farbe in Blau umschlägt. Nach Zusatz von 1 ml Pufferlösung  $p_{\text{H}}$  10 und 1 ml 0,6 m Calciumchloridlösung wird wieder 30 min auf  $95^\circ\text{C}$  erhitzt und nach dem Erkalten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in einem 25-, 50- oder 100 ml-Meßkolben mit Pufferlösung  $p_{\text{H}}$  10 oder 4 vereinigt. Der Niederschlag wird mit 2 mal 1 ml schwach ammoniakalischer 2%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Nach dem Auffüllen wird die Extinktion bei 590 nm ( $p_{\text{H}}$  10) oder 545 nm ( $p_{\text{H}}$  4) gemessen. Ist Kupfer anwesend, so muß es zuvor in saurer Lösung mit Thioacetamid abgetrennt werden. Andere Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe stören nicht. — In Gegenwart von Kobalt, Nickel und Kupfer wird *Methode B* angewendet: 2,5 ml Lösung mit 0,7–4 mg Chrom(III) werden im Zentrifugenröhrchen neutralisiert und mit 3 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung 30 min auf  $90$ – $95^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen auf  $70^\circ\text{C}$  werden einige Tropfen Ammoniak (Farbumschlag auf Blau), 1 ml Pufferlösung  $p_{\text{H}}$  10, 1,5 ml einer 8%igen Thioacetamidlösung und 200 mg  $\text{CaCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Nach 30 min Erhitzen auf  $80$ – $85^\circ\text{C}$  wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mit einem G 4-Filterstäbchen abgesaugt und zweimal mit 2–3 ml Wasser gewaschen. Die Lösungen werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Pufferlösung  $p_{\text{H}}$  10 vereinigt. Nach dem Auffüllen wird die Extinktion bei 590 nm gemessen. Die Störung durch Nickel