

Lösung mit einem Überschuß an 1 m Lösung des Dinatriumsalzes der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (auf 1 g-Ion Fe sollen 2–2,5 Mole des Komplexbildners entfallen) und gibt das Gemisch nach Einstellung des  $p_H$ -Wertes mit Ammoniak auf die Austauschersäule (18 cm hoch, 1 cm  $\varnothing$ ) die einen Kationenaustauscher in der  $NH_4^+$ -Form enthält. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 2 ml/min. Der für die Trennung Fe–Co notwendige  $p_H$ -Wert ist 8–10 (Co wird zurückgehalten), für die Abtrennung des Al von Be beträgt er 8–9 (Be bleibt im Austauscher). Das ausgetauschte Ion kann in jedem Fall mit 3–4 n Salzsäure eluiert werden, wobei beim Kobalt ein Verlust von 0,002 mg, bei Beryllium von rund 0,02 mg festgestellt wurde, unabhängig von der Menge des vorliegenden Elementes.

<sup>1</sup> Ukrain. chim. Ž. **25**, 791–794 (1959) [Russisch]. Staatsuniv. Lvov (Lemberg) (UdSSR).  
O. GAUTSCH

**Zur polarographischen Simultanbestimmung von Eisen und Nickel** wird von S. L. PHILLIPS und E. MORGAN<sup>1</sup> als Arbeitsvorschrift für die Analyse von dünnen Eisen-Nickel-Schichten angegeben: Zur schwach sauren Lösung von 1–3 mg Fe<sup>III</sup> und 1–3 mg Ni werden 0,8 g 5-Sulfosalicylsäure und 2,5 g Ammoniumchlorid zugegeben und durch Umrühren gelöst. Nach Zugabe von 4 ml konz. Ammoniak und von 2 Tr. 0,5% iger Gelatinelösung wird auf 50 ml aufgefüllt. Nach kräftigem Durchmischen wird ein aliquoter Teil in der Polarographierzelle 15 min mit Stickstoff behandelt und polarographiert. Im Polarogramm liegt die Fe-Stufe bei etwa –0,6, die des Ni bei –1,0 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Bei Gegenwart geringer Mengen Co wird zweckmäßig in pyridinhaltiger Lösung gearbeitet (0,5 g Sulfosalicylsäure und 2 ml Pyridin statt 0,8 g Sulfosalicylsäure und 4 ml Ammoniaklösung). Die Stufen liegen dann bei –0,2 bzw. –0,8 V. Bei Auswertung der Stufenhöhen mit Hilfe von Eichkurven lassen sich Gehalte von 0,4–4,5  $\cdot 10^{-3}$  m auf  $\pm 2\%$  genau analysieren.

<sup>1</sup> Analyt. Chemistry **31**, 1467–1469 (1959). Internat. Business Machines Corp., Poughkeepsie, N.Y. (USA).  
K. CRUSE

**Kobalt.** D. MONNIER, J. VOGEL, W. HAERDI und P. E. WENGER<sup>1</sup> haben eine Vorschrift für die *Mikrobestimmung von Kobalt mit dem Kathodenstrahlpolarographen K 1000* (Southern Instr. Cambridge) ausgearbeitet. Wird in 0,1 m Kaliumchloridlösung

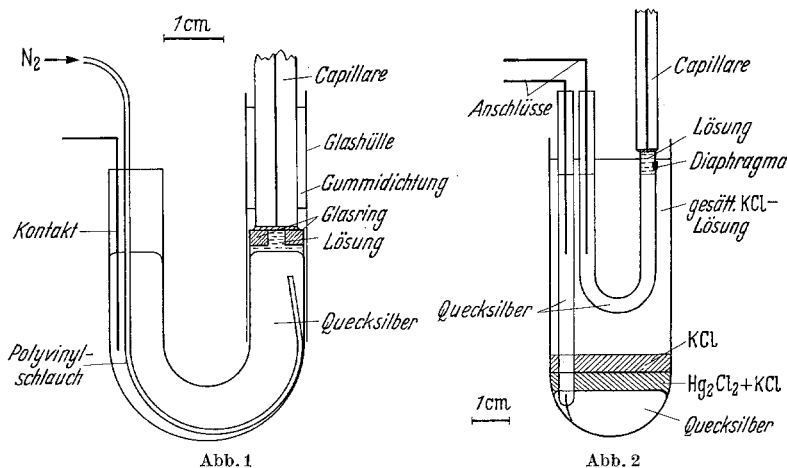


Abb. 1. Polarographiezelle für kleinste Mengen nach MONNIER u. Mitarb.  
Abb. 2. Mikrozelle für die Polarographie mit Kalomel-Bezugselektrode nach MONNIER u. Mitarb.

(Merck p.a.) in einem Volumen von nur 0,1–0,05 ml polarographiert, so sind danach noch 0,1 µg/ml reproduzierbar zu bestimmen. Gearbeitet wird in der 7 mm weiten Rohrzelle nach Abb.1, in der die Stellung der Lösung durch das Bodenquecksilber in der Höhe verstellbar ist, so daß jeweils vor der Analyse 15 min mit Stickstoff behandelt werden kann, der durch einen feinen Kunststoffschlauch von der Quecksilberseite zuströmt. Gemessen wird die Spitze bei  $-1,34$  V, die durch Sauerstoff (2. Stufe) empfindlich gestört wird. Zur Auswertung der geringen Spitzenhöhen wird photographisch vergrößert. Der Fehler liegt im Mittel bei  $\pm 20\%$  für 0,1–0,2 µg Co. 0,005 µg Co sind noch nachweisbar, 0,012 µg Co noch bestimmbar. Zur Polarographie gegen eine Kalomelelektrode wird die Vorrichtung in Abb.2 verwendet, die sich bewährt, wenn unverzüglich nach dem Einfüllen polarographiert wird, um Diffusionseffekte auszuschalten. Hier wird mit Hydrogensulfit von Sauerstoff befreit, was eine geringe Verschlechterung der Spitzen nach sich zieht.

<sup>1</sup> Helv. chim. Acta **42**, 1672–1678 (1959). Univ. Genf (Schweiz). K. CRUSE

*Über eine photometrische Kobaltbestimmung als Rhodanatokomplex in Acetylaceton* berichten W. B. BROWN und J. F. STEINBACH<sup>1</sup>. Die störenden Elemente [Kupfer(II), Beryllium, Mangan(III), Eisen(III), Zirkonium(IV) und Vanadium(IV)] werden vorher bei pH 4 mit Acetylaceton abgetrennt; nach dieser Abtrennung erfolgt die Zugabe von Rhodanid zur Ausschüttelung des blauen Kobaltrhodanatokomplexes mit Acetylaceton. Der Verteilungskoeffizient ist in einem weiten pH-Bereich (1–6) konstant und unabhängig vom Alkalisierung des Rhodanidions. — *Arbeitsvorschrift*. Man löst die Probe in Königswasser, dampft zur Trockne ein und nimmt mit etwa 50 ml Wasser auf. Durch Zugabe von Ammoniak wird der pH-Wert 4 eingestellt. Man überführt in einen 100 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und pipettiert 10 ml in einen Schütteltrichter. Dann wird solange mit je 10 ml Acetylaceton geschüttelt, bis die organische Phase farblos bleibt. Von der wäßrigen Phase entnimmt man 5 ml, gibt 5 ml einer 1,1 M mit Acetylaceton gesätt. Rhodanidlösung hinzu und schüttelt dann mit 10 ml mit Wasser gesätt. Acetylaceton aus. Die Extinktion der organischen Phase wird bei 625 nm gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung gemessen und der Gehalt der vorher aufgestellten Eichgeraden entnommen. Die Konzentration des Kobalts soll etwa einer  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-5}$  M Lösung entsprechen. Das Beersche Gesetz ist in diesem Konzentrationsbereich erfüllt. Die mitgeteilten Ergebnisse von NBS-Edelstahlproben sind befriedigend.

<sup>1</sup> Analyt. Chemistry **31**, 1805–1806 (1959). Univ. Lexington, Ky. (USA).

H. SPECKER

*Die Abtrennung und colorimetrische Bestimmung von Kobalt neben Kupfer und Nickel* führt W. D. DUFFIELD<sup>1</sup> durch, indem er durch eine Extraktion mit Oxin in Chloroform Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, Eisen, Molybdän und andere chloroformlösliche Komplexe bildende Elemente von Ca, Mg, Na, K u. a. abtrennt. Die Elemente des Oxinniederschlags werden papierchromatographisch getrennt, die Co-Flecken verascht, das Kobalt wird mit Nitroso R-Salz colorimetrisch bestimmt. Es können so 0–50 µg Co neben ebensoviel Cu und Ni und viel Eisen bestimmt werden. — *Ausführung*. Die Probe wird in einem 200 ml-Scheidetrichter auf 50–100 ml verdünnt, mit Ammoniak-Citronensäurepufferlösung auf pH 8 gebracht (Phenolrot als Indicator) und 5 min mit 25 ml 1%iger Oxinlösung in Chloroform geschüttelt. Die Extraktion wird solange wiederholt, bis die Chloroformschicht farblos ist. Die vereinigten Extrakte werden in einem Quarztiegel eingedampft, vorsichtig verascht (500° C), mit wenig Königswasser erhitzt und in 0,1–0,2 ml Salzsäure (1:1) gelöst. Die ganze Menge trägt man zur Chromatographie auf

und trennt aufsteigend 45 min mit frisch vorbereitetem Lösungsmittel [Äthylmethylketon/konz. Salzsäure/Wasser (15:3:2)]. Das Chromatogramm wird 5 min an der Luft getrocknet, mit Ammoniak bedampft und mit 1%iger Rubeansäurelösung in Äthanol/Wasser (3:2) besprüht. Die Kobaltzone erscheint als gelbes Band zwischen Cu (olivgrün) und Nickel (blau). Das Papier wird getrocknet, ausgeschnitten und bei 550° C naß verascht. Die Asche wird mit Königswasser behandelt und in verd. Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird das Kobalt wie üblich mit Nitroso-R-Salz<sup>2</sup> bestimmt. Bei weniger als 2 µg läßt man zur besseren Lokalisierung auf einem Teststreifen je 2 µg Co, Cu und Ni mitlaufen.

<sup>1</sup> Analyst 84, 455—457 (1959). — <sup>2</sup> MARSTON, H. R., u. D. W. DEWEY: Austral. J. exp. biol. Med. Sci. 18, 346 (1940).  
MARGOT ZIMMERMANN

**Die gravimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel und ihre Trennung von Kupfer mit Benzoylphenylhydroxylamin** beschreiben S. R. SINHA und S. C. SHOME<sup>1</sup>. Dabei werden Kobalt und Nickel einzeln aus den heißen, gepufferten Lösungen gefällt, die Niederschläge sind direkt wägbare; die entstehenden Metallkomplexe entsprechen den Formeln  $\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$  und  $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$ . Bei Anwesenheit von Kupfer neben Kobalt oder Nickel können Co oder Ni durch bestimmte Einstellung des pH-Wertes einzeln gefällt, direkt gewogen und so von Cu abgetrennt werden. Eine derartige Kobaltbestimmung ist bedeutend einfacher als die Bestimmung nach dem  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol-Verfahren. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von Kobalt und Nickel werden 20–30 ml einer Co- oder Ni-Lösung mit 30 ml dest. Wasser zum Sieden erhitzt; bei Co müssen noch 10 ml 2%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zur Vermeidung einer Kobalt(III)-komplexbildung zugesetzt werden. Dann fügt man zu der heißen Lösung langsam 0,25–0,3 g Benzoylphenylhydroxylamin in 10–15 ml Alkohol und 5–10 ml einer 10%igen Natriumacetatlösung, so daß pH 5,5–6,5 erhalten wird. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rühren wird der Niederschlag filtriert, ausgewaschen und als Oxyd gegläht. Das Kobaltoxyd erhitzt man sodann mit einem Gemisch aus konz. Salpetersäure und Schwefelsäure und wägt als Kobaltsulfat, das Ni als Nickeloxyd. Die Fällung ist quantitativ. In einer anderen Reihe von Untersuchungen werden Co und Ni einzeln mit Benzoylphenylhydroxylamin gefällt wie oben beschrieben. Der Niederschlag wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 110–120° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. — *Zur Trennung von Kobalt oder Nickel von Kupfer* wird das Sulfatgemisch auf 400 ml verdünnt, mit 4–5 ml 1,5 n Schwefelsäure und 15 ml 10%iger Natriumacetatlösung versetzt und das pH auf 4,0 einreguliert. Aus der heißen Lösung wird Cu durch die allmähliche Zugabe von 0,25–0,35 g Benzoylphenylhydroxylamin in 5–10 ml Alkohol gefällt. Der Cu-Niederschlag wird auf dem Wasserbad unter Rühren 1 Std lang erhitzt, filtriert, ausgewaschen und bei 110–120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und daraus der Kupfergehalt errechnet. Filtrat und Waschwasser werden danach auf 300 ml eingedampft. Dann wird von dem organischen Niederschlag abfiltriert. Vor der Kobaltbestimmung werden 20 ml 2%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zugegeben.

<sup>1</sup> Anal. chim. Acta (Amsterdam) 21, 459–462 (1959). Presidency College, Calcutta (Indien).  
LISELOTT JOHANNSEN

**Die spektrophotometrische Bestimmung von Palladium mit 4-Methyl-1,2-cyclohexandiondioxim (4-Methylnioxim)** beschreiben CH. V. BANKS und R. V. SMITH<sup>1</sup>. Palladium(II) bildet mit dem Reagens einen gefärbten Niederschlag, der schon von CH. V. BANKS und D. T. HOOKER<sup>2</sup> zur gravimetrischen und nephelometrischen Bestimmung benutzt worden ist. Der Komplex ist löslich in Chloroform und zeigt