

wird mit 50 ml Petroläther gegebenenfalls unter Zugabe von Äthanol (als Antischaummittel) extrahiert. Man wäscht den Petrolätherextrakt 2 mal mit je 25 ml Wasser, gibt die Waschwässer zu der wäßrigen Lösung, verkocht den Alkohol, kühlt ab, neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure gegen Lackmus, gibt 50 ml Pufferlösung (man löst 6,8 g KH_2PO_4 in 1 l Wasser und stellt mit 25%iger Natronlauge auf pH 6,8—6,9 ein) und 2 Tr. 1-Methylheptylamin zu, schüttelt kräftig und fügt anschließend noch 50 ml einer täglich frisch bereiteten Lösung von 400 mg 1-Methylheptylamin in 400 ml Chloroform und 25 ml Chloroform hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 3 min kräftig geschüttelt. Man läßt die organische Phase in einen 400 ml-Becher ab und wiederholt die Extraktion der wäßrigen Schicht in der beschriebenen Weise. Anschließend wird mit 5 ml der 1-Methylheptylaminlösung und 45 ml Chloroform, danach allein mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden eingedampft, der Rückstand quantitativ mit 25 ml Chloroform in einen 50 ml-Becher gespült und zur Trockne verdampft. Zur Entfernung des überschüssigen Amins wird 30 min auf einem Dampfbad erhitzt, der Rückstand in etwa 1 ml Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung durch einen Capillartrichter über Glaswolle in einen 2 ml- bzw. 5 ml-Meßkolben filtriert und mit Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Man bestimmt die Extinktion der erhaltenen Lösung unter Verwendung geeigneter Küvetten bei 9,0—10,5 μ (der ABS-Aminkomplex hat Absorptionsmaxima bei 9,6 und 9,9 μ). Vergleichslösung ist Schwefel- bzw. Tetrachlorkohlenstoff. — Zur Bestimmung von ABS in Wässern wird eine geeignete Menge der Probe (ABS-Gehalt 10—25 mg) mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 35 l/Std durch das Adsorptionsrohr geleitet. Werden nur 2 l Wasser oder weniger zur Analyse benötigt, wird die Probe 2 min mit 10 g Aktivkohle geschüttelt und anschließend filtriert. Die Bestimmung wird dann in der beschriebenen Weise fortgesetzt. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet.

K. MACHNER

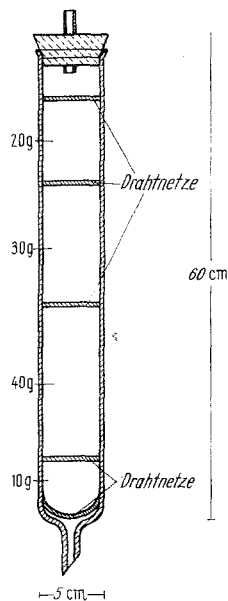


Abb. 1. Absorptionssäule nach SALLÉE u. Mitarb.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Legierungskomponenten mit Hilfe der Röntgenstrahlfluoreszenz

beschreibt C. SAUTIER¹. Erfasst werden dabei nur die Bestandteile der Oberfläche. Die qualitative Analyse kann durch Verwendung hoher Strahlungsintensität (90 kV, 5 mA) in einigen min ausgeführt werden. Mit den Linien K_{α} oder L_{α} sind noch 0,5—1% der leichten und 2—3% der schwereren Elemente nachzuweisen. Durch Messung der Intensität der Linien unter Berücksichtigung der Expositionsdauer können quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Oberfläche gemacht werden.

G. DENK

Photometrische Bestimmung von Wismut in metallurgischen Erzeugnissen.

J. KINNUNEN und B. WENNERSTRAND² haben das von ihnen angegebene Verfahren³ korrigiert, da sie nachträglich festgestellt haben, daß Wismutdiäthylthiocarbaminat sowohl in Chloroform als auch in Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat

¹ Rev. Métallurgie **54**, 1—8 (1957).

² Chemist-Analyst **45**, 109 (1956). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

³ KINNUNEN, J., u. B. WENNERSTRAND: Chemist-Analyst **43**, 88 (1954); vgl. diese Z. **147**, 365 (1955).

und Äthylacetat lichtempfindlich ist. Es muß daher im Dunkeln gearbeitet werden oder die genannten Lösungsmittel sind durch n-Pentanol bzw. n-Butanol zu ersetzen.

K. MACHNER

Ein Verfahren zur Bestimmung des Urangehaltes von metallurgischen Legierungen beschreiben G. W. C. MILNER und J. W. EDWARDS¹ im Anschluß an Arbeiten von A. BACON und G. W. C. MILNER². Durch Fällung als Uranylammiumphosphat in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) erreicht man eine Trennung des Urans von Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Vanadium, Cer, Neodym und Wismut. Die Uranbestimmung erfolgt nach Reduktion im Bleireduktor durch cerimetrische Titration. — Für *Wismut-Uranlegierungen*, welche bis zu ungefähr 20% Uran enthalten, hat sich folgende *Arbeitsweise* bewährt. Nach Auflösen der Legierung in 25%iger Salpetersäure und Zerstören von Nitrit mit Harnstoff füllt man in einem Meßkolben auf. Einen aliquoten Teil mit 5–100 mg Uran versetzt man bei einem Volumen von 150–200 ml mit einem geringen Überschuß an 10%iger ÄDTA-Lösung (Na-Salz), stellt gegen Methylrot ammoniakalisch und versetzt mit Acetatpuffer (0,1 m an Essigsäure und Ammoniumacetat) bis zum Umschlag nach rot. Nach Zugabe von 2 g Diammoniumphosphat wird die Lösung 2–3 min aufgekocht, nach 30 min 5 min zentrifugiert und die trübe überstehende Lösung filtriert. Der Niederschlag in der Zentrifuge wird nach Aufrühren mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung, die etwas Diammoniumphosphat enthält, nochmals zentrifugiert und die Lösung durch das gleiche Filter filtriert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt und das Filter 2–3mal ausgewaschen. Die Niederschläge in Zentrifuge und Filter werden in heißer Salzsäure gelöst und in das vorher benutzte Becherglas übergespült (Volumen etwa 80 ml). Die erhaltene Lösung wird mit 80 ml 1 n Salzsäure in einen vorbereiteten Reduktor übergespült, mit 1 n Salzsäure nachgewaschen, das Eluat mit 1 ml 0,001 n Ferroinlösung sowie 1 Tropfen Phosphorsäure (D 1,75) versetzt und mit 0,02 n Cer(IV)-sulfatlösung bis zum Verlassen der Farbe titriert. Nach Zusatz von 2 ml Phosphorsäure titriert man dann bis zur vollständigen Entfärbung. Ein Blindwert des Reduktors ist zu berücksichtigen. Bei der Analyse von Wismut-Uranlegierungen nach der vorliegenden Methode wird bei einem Gehalt von 1,134% Uran eine Abweichung von $\pm 0,009\%$, bei 1,800% von $\pm 0,015\%$ festgestellt. Der *Wismutgehalt* kann aus der gleichen Auffüllung durch direkte komplexometrische Titration (Brenzcatechinviolett als Indicator) ermittelt werden. — *Vorbereitung des Reduktors*. Der 30 cm lange, mit gesiebttem Bleipulver (40–60 Maschen) gefüllte Bleireduktor wird vor Gebrauch nacheinander mit 200 ml 3 n Salzsäure, die 10 mg Eisen(III) enthält, und 200 ml 1 n Salzsäure durchgespült. Zur Ermittlung des Blindwertes schickt man mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/min 80 ml Salzsäure (1 : 3) durch den Reduktor, anschließend in kleinen Anteilen 80 ml 1 n Salzsäure und titriert das Eluat nach Zugabe von 2 ml Phosphorsäure und 1 ml Ferroinlösung wie die Probe.

H. GARSCHAGEN

Interessante Anwendungen der spektrochemischen Verfahren zur Herkunftsbestimmung von Funden metallischer Gegenstände aus vorgeschichtlicher Zeit bringt eine Arbeit von J. DERKOSCH, F. X. MAYER und H. NEUNINGER³ über *spektralanalytische Untersuchungen von urzeitlichen Kupferfunden*. Zur Analyse

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 109–114 (1957). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell near Didcot, Berks. (England).

² Atomic Energy Research Establishment, Report C/R 1813 (1956); H. M. Stationary Office.

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1649–1661. II. Chem. Inst. Univ. und Chem. Lab. Inst. gerichtl. Chem. Wien.