

(40 mesh) gesättigt wurde, und dessen Leitfähigkeit sich dann im Bereich von 0 bis 10% Wasser mit der annähernd linear ansteigenden Löslichkeit des Natriumchlorids, also ebenfalls annähernd proportional dem Wassergehalt ändert. Optimale Bedingungen sind: Sättigen mit 3–5 g Natriumchlorid (bei 105° C getrocknet!) während 5–10 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 600 U/min bei Verwenden von 100 g Alkohol mit höchstens 30% Aceton, obwohl höherer Acetongehalt die Linearität verbessert, die Empfindlichkeit der Messung dann aber absinkt. 100 g Lösungsmittelgemisch werden für 20 g der lufttrockenen Bodenprobe verwendet. Temperaturkonstanz auf $\pm 0,1^\circ \text{C}$ ist erforderlich. Der Wassergehalt der verwendeten Medien darf nicht über 0,2% betragen. Die Methode ist sehr genau. Fehler von bis zu 1% Wassergehalt werden auf Schwankungen des pH -Wertes der Probe zurückgeführt.

K. CRUSE

Eine neue gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Superoxyd-Sauerstoff, die zugleich rasche Herstellung von *Kaliumperoxyd* und *Reinigung von mit Superoxyden verunreinigten Peroxyden* gestattet, empfiehlt C. BERTOGLIO-RIOLO¹. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung $2 \text{KO}_2 + 2 \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{O}_2 + 3 \text{O}_2$. Das Chlordioxyd wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst angewendet. Das bei dieser Reaktion freiwerdende Chlor löst sich im Lösungsmittel und ist auf Peroxyde ohne Einfluß. Zur *Ausführung* verwendet man die von E. SEYB und J. KLEINBERG² zur Unterscheidung von Superoxyd- und Peroxyd-Sauerstoff vorgeschlagene Apparatur, in der aber die 250 ml-Bürette durch eine 100 ml-Bürette zur Aufnahme des Sauerstoffs ersetzt wird. Die trocken bewahrte Substanz (Gemische von Kalium-, Natrium- und Calciumperoxyd und -superoxyd) wird genau eingewogen in die Apparatur eingetragen. Man fügt 5 ml gekühlten Tetrachlorkohlenstoff hinzu, dann etwas mehr als stöchiometrisch an Chlordioxydlösung nötig wäre. Das Reaktionsgefäß hält man in einem Eisbad auf 0°C . Das elektromagnetische Rühren erfolgt vorsichtig, um Verflüchtigung des Chlordioxyds mit dem Sauerstoff zu verhindern. Die Bürette liest man alle 5 min ab, bis sich (nach etwa 30 min) Gleichgewicht eingestellt hat. Das Kaliumperoxyd filtriert man rasch ab durch einen Filtertiegel und wäscht mit sehr kaltem Tetrachlorkohlenstoff, um alle Spuren Chlordioxyd zu entfernen. Die Menge Peroxyd K_2O_2 wird schließlich durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Nach den vorgelegten Analysenergebnissen von Natrium- und Calciumperoxyd (superoxydhaltig) ist das Verfahren sehr genau.

H. FREYTAG

Die Bestimmung der Lithiumisotope durch Neutronenaktivierung beschreiben L. KAPLAN und K. E. WILZBACH³. Das Verfahren beruht darauf, daß eine Lithiumsalzlösung bekannter Konzentration im Reaktor bestrahlt wird und das durch ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ gebildete Tritium zur Messung gelangt. Geeicht wird mit Lösungen bekannten ${}^6\text{Li}$ -Gehaltes; die gebildete Tritiummenge ist der vorhandenen ${}^6\text{Li}$ -Menge direkt proportional. — *Arbeitsvorschrift*. Etwa 0,5 ml der Lithium als Li_2SO_4 enthaltenden Lösung werden in Quarzampullen von 7 mm Durchmesser eingefüllt, diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und abgeschmolzen. In gleicher Weise werden Blindproben aus dest. Wasser und 0,1 n Schwefelsäure vorbereitet. Die Ampullen mit der Li-Salzlösung und den Blindproben werden zusammen in einen Al-Behälter verpackt und 2 Wochen im Reaktor bei einem Neutronenfluß von 10^{12} Neutronen/cm²/sec bestrahlt. Die bestrahlten Ampullen werden im Hochvakuum geöffnet, und dasjenige Gas, das nicht durch flüss. N_2 kondensierbar ist, mittels einer TÖPFLER-Pumpe in eine Ionisationskammer zur Tritiumanalyse nach

¹ Ann. Chimica **44**, 815–820 (1954). Univ. Pavia (Italien).

² Analyt. Chemistry **23**, 115 (1951); vgl. diese Z. **136**, 39 (1952).

³ Analyt. Chemistry **26**, 1797–1798 (1954). Argonne Natio. Lab., Lemont, Ill.

dem Verfahren von WILZBACH u. Mitarb.^{2,3} abgepumpt. Der Blindwert wird dadurch gemessen, daß das verwendete Wasser abdestilliert wird. 10 mg-Anteile dieses Wassers überführt man durch Reduktion mit Zn im Bombenrohr in H_2 und mißt den Tritiumgehalt dieses Gases nach den Methoden von WILZBACH u. Mitarb.^{1,2}. — Die Empfindlichkeit der Methode ist begrenzt durch die Größe des Blindwertes. Für diesen ist unter Umständen ein Li-Gehalt des verwendeten Quarzes verantwortlich. Um eine „Selbstbeschattung“ der Li-Proben durch bevorzugte Neutronenabsorption in den äußeren Partien der Probe klein zu halten, sollte die 6Li -Konzentration möglichst $< 0,01$ n gehalten werden. Da der Neutroneneinfangsquerschnitt von 6Li ziemlich hoch ist ($\sigma = 10^{-21}$ cm²), stören andere, zur Bildung von Tritium führende Reaktionen, wie etwa $^7Li(\gamma, \alpha)$, $^2D(n, \gamma)$ u. a. nicht. Die Genauigkeit der Tritiumbestimmung wird nach³ zu etwa 1% bei einer Gesamtmenge von rund $3 \cdot 10^{-3}$ μC angegeben. Über die Verwendung der Reaktion $^6Li(n, \alpha)^3H$ zur Tritiumbestimmung ist auch bei W. HERR³ nachzulesen. F. WEIGEL

Natrium, Kalium. R. F. MILTON und W. D. DUFFIELD⁴ machen auf den auslöschenden Effekt aufmerksam, den Chloroform (und andere Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe) auf die Natrium- oder Kaliumflamme ausüben. Da $CHCl_3$ den biologischen Proben oder Bodenlösungen häufig zugesetzt wird, um Schimmelbildung zu verhindern, können sich bei *flammenphotometrischen Na- oder K-Bestimmungen* große Fehler ergeben (statt 100 Teilen Na oder K wurden z. B. 40 bzw. 30 Teile gefunden). $CHCl_3$ ist deshalb vor der Analyse immer (durch Eindampfen oder Wasserdampfdestillation) zu entfernen. Andere organische Substanzen zeigen kein den Halogenverbindungen ähnliches Verhalten. A. KURTENACKER

Die Trennung von Natrium und Lithium voneinander und von Cäsium mit Hilfe von Anionenaustauschern beschreibt F. NELSON⁵. Er benutzt die Fähigkeit von Lithium und Natrium mit Äthylendiamintetraacetat (Komplexon) bei genügend hohem pH -Wert genügend stabile, anionische Komplexe zu bilden, die von einem Anionenaustauscher gebunden und nacheinander eluiert werden können. Dowex 1 (4% vernetzt, 50—100 mesh) wird durch eine 0,25 m Komplexonlösung, durch Kalilauge auf pH 11 gestellt, in die Komplexonform gebracht. Nach zweimaliger Behandlung mit derjenigen Lösungsmenge, die dem Säulenvolumen entspricht, enthält der Austauscher immer noch beträchtliche Mengen Chlorid, die nur sehr langsam durch fortgesetzte Behandlung mit Komplexonlösung zu entfernen sind. 1 ml Lösung, die 0,12 m $LiOH$, 0,015 m $^{22}NaOH$, ^{137}Cs und 0,13 m Komplexon bei pH 10 enthält, wird auf die Säule von $0,41$ cm² \times 23 cm gebracht. Man eluiert zuerst mit 0,25 m Komplexonlösung vom pH 10,9. ^{137}Cs erscheint sofort im Durchlauf, ohne gebunden worden zu sein. Danach folgt sogleich das Natrium; Lithium wird erst durch 0,25 m Komplexonlösung bei pH 4,2 eluiert (Elutionskurve im Original). Die Durchläufe werden radiometrisch oder flammenspektrographisch untersucht. R. KLEMENT

Nach H. M. MANASEVIT⁶ kann *Kalium als Tetrafluoroborat* aus eisgekühlter Lösung quantitativ gefällt werden. Die Methode liefert bei Mengen von 20—250 mg

¹ WILZBACH, K. E., L. KAPLAN and W. G. BROWN: Science (New York) **118**, 522 (1953).

² WILZBACH, K. E., A. R. VAN DYKEN and L. KAPLAN: Analyt. Chemistry **26**, 880 (1954).

³ Z. Naturforsch. **8A**, 305 (1953).

⁴ Chem. and Ind. **1955**, 280.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **77**, 813—814 (1955). Nation Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

⁶ Analyt. Chemistry **27**, 81—83 (1955). Inst. Technol., Chicago, Ill. (USA).