

Zink und Soda oder Pottasche bis zur stark alkalischen Reaktion zu und destilliert nun bei NaNO_3 in 17 ml 0,5 n Säure, bei KNO_3 in 15 ml und bei NH_4NO_3 in 35 ml Säure, die alle auf 50 ml mit Wasser verdünnt sind. Die Rücktitration wird mit 0,1 n Lauge und Methylrot als Indicator ausgeführt.

K. BRODERSEN.

Eine UV-spektrophotometrische Methode der Nitritbestimmung mit 4-Aminobenzolsulfosäure beschreiben J. M. PAPPENHAGEN und M. G. MELLON¹. *Ausführung.* Eine Probe mit 0,003—0,05 mg Nitritstickstoff wird auf einen pH-Wert von 1,4 eingestellt und mit 1,0 ml 0,6%iger 4-Aminobenzolsulfosäurelösung versetzt. Man füllt auf 50 ml auf und bestimmt nach 3 min, spätestens nach 15 min, die Absorption der Diazoverbindung bei 270 m μ und 1,8 m μ Bandbreite in 10 mm-Quarzküvetten gegen einen Blindansatz in einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Nitritlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0,003—0,05 mg Nitritstickstoff/50 ml das LAMBERT-BEERSche Gesetz. Den Gehalt der NitritstammLösung bestimmt man durch Zugabe eines Permanganatüberschusses unter jodometrischer Rücktitration des unverbrauchten Restes. 200 $\mu\text{g/ml}$ folgender Ionen zeigen keinen Einfluß auf die Bestimmung: Acetat, Arsenit, Borat, Bromid, Chlorid, Citrat, Formiat, Phosphat, Silicat, Sulfat, Tartrat, Tetraborat, Rhodanid, Al, NH_4 , Ba, Cd, Ca, Co, Li, Mg, Mn, Ni, K, Na, Sr, Th, Zn. Die Störungen durch Kationen können leicht beseitigt werden, indem man die Probelösung durch eine Austauschersäule mit Amberlite IR 120 laufen läßt. Nitratstörungen beseitigt man durch Zusatz einer gleichgroßen Nitratmenge zur Blindlösung. Es lassen sich so Nitritbestimmungen in Gegenwart von 3—10 mg Nitrat durchführen. H. POHL.

Vanadium. N. A. TANANAEV und G. A. PANTSCHENKO² benützten zum *Nachweis von Vanadat* dessen oxydierende Wirkung in saurer Lösung auf *Anilin*, wobei ein blaugrüner Farbstoff entsteht. Diese Reaktion wird nach Untersuchungen von GY. ALMÁSSY und Z. NAGY³ durch Oxalat-Ion beschleunigt. Auf Grund dieser Beobachtung geben die Verf. folgendes Verfahren zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Vanadin an. 1 ml der VanadatLösung (10—100 $\mu\text{g V}$) wird mit 1 ml 1 n Salpetersäure, 0,5 ml Phosphorsäure (1:2), 0,5 ml gesättigte NatriumoxalatLösung und 1 ml AnilinLösung (10 ml Anilin + 40 ml konz. Salzsäure + 50 ml Wasser) vermischt und im PULFRICH-Photometer mit dem Filter S 72 gegen eine Lösung gemessen, die alle Reagenzien außer Anilin enthält. Die Extinktion ist von der Zeit, den anwesenden Metall-Ionen und auch von der Temperatur abhängig. Es zeigte sich aber, daß 4,5 min nach dem Vermischen der Lösungen der Einfluß der Fremd-Ionen praktisch vernachlässigt werden kann, auch wenn sie in mehrhundertfachem Überschuß zugegen sind. Der Einfluß der Temperatur zwischen 15—25° C verursacht nur ein paralleles Verschieben der Kurven, somit kann eine einzige Bestimmung der Extinktion einer Stammlösung das genaue Einstellen der Temperatur erübrigen.

J. PLANK.

I. M. KOLTHOFF und P. T. TOREN⁴ weisen darauf hin, daß das *Polarogramm alkalischer Vanadium(IV)-Lösungen* entgegen den Angaben von J. J. LINGANE und L. METTES⁵ nicht 2 irreversible Stufen liefert, sondern nur eine anodische Stufe, wenn man die Lösungen unter Sauerstoffabschluß altern läßt. Das Halbstufenpotential

¹ Analyt. Chemistry **25**, 341—343 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

² Ukrain. chem. J., wissenschaftl. Teil **4**, 547 (1929); vgl. diese Z. **82**, 470 (1930).

³ Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 118—121 (1954) [Ungarisch] (mit dtsh. Zuss.-fass.). Univ. Debrecen (Ungarn).

⁴ Analyt. Chemistry **26**, 1361—1362 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **69**, 1882 (1947).

dieser Stufe liegt, gegen die gesätt. Kalomelektrode gemessen, im pH-Bereich 9 bis 13,7 zwischen $-0,42$ und $-0,34$ V. Die Diffusionsstromkonstante dieser reversiblen Stufe beträgt $-1,1$. K. CRUSE.

Die Selenbestimmung mit Kaliumpermanganat haben I. M. ISSA, S. A. EID und R. M. ISSA¹ untersucht. Hierzu muß das Selen vierwertig vorliegen. Titriert man bei Zimmertemperatur in 2,5 n natronalkalischer Lösung, die 10% Kochsalz enthält, so erfolgt Reduktion des MnO_4^- zum MnO_4^{2-} . Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode beträgt $\pm 1\%$ und besser, wenn etwa 8 mg Se vorliegen und potentiometrische Endpunktsanzeige verwendet wird. Auch in 0,1 n natronalkalischer Lösung bei 90° C kann titriert werden, wenn man als Katalysator zur beschleunigten Gleichgewichtseinstellung für je 10 ml der zu bestimmenden Selenlösung einen Katalysator, bestehend aus 2–3 ml 0,5% iger AuCl_3 -Lösung und 2 g NaCl, zufügt. MnO_4^- wird dabei zu MnO_2 reduziert. Die Endpunktserkennung ist in diesen heißen Lösungen leichter, weil etwas größere Potentialsprünge am Endpunkt der Titration auftreten. Jedoch ist die Genauigkeit der Bestimmung schlechter als 0,5%, wenn weniger als 5 mg Selen bestimmt werden sollen. Reduziert man die Permanganatlösung in Gegenwart von Barium-Ionen, dann treten sehr große Fehler auf, weil sich BaSeO_3 als Fällung dabei bildet. — *Die Selenbestimmung gelingt gut*, wenn man in 1 n natronalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß von 0,1 n Kaliumpermanganatlösung 15 min lang rührt (die Einstellung des Gleichgewichtes erkennt man an dem konstanten Potential einer in die Lösung tauchenden Platinelektrode) und den KMnO_4 -Überschuß mit Ameisensäurelösung zurücktitriert. Barium stört dabei nicht. 4–20 mg Se sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ bestimmbar, bei 1 mg Se beträgt der Fehler 1% und bei 0,5 mg 10%. K. BRODERSEN.

Tellur. Für die Bestimmung kleiner Tellur(IV)-Mengen eignet sich nach I. M. ISSA und S. A. AWAD² die *potentiometrische Titration mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung*³. Die optimale Alkalikonzentration ist die einer 0,08 n NaOH-Lösung. In dieser Lösung erfolgt die Umsetzung zwischen Te^{IV} und MnO_4^- schon in der Kälte rasch, die Gleichgewichte werden nach jedem Permanganatzusatz sofort erreicht. $7,5 \cdot 10^{-5}$ n Natriumtelluritlösung gibt bei der Titration mit $9,9 \cdot 10^{-5}$ n KMnO_4 -Lösung noch einen scharfen Potentialsprung im Äquivalenzpunkt und richtige Resultate. Steigert man die Alkalikonzentration, so werden die Ergebnisse zu hoch (um etwa 4,5% in 0,8 n NaOH-Lösung), weil zunehmend größere MnO_4^{2-} -Mengen zu MnO_4^{2-} statt zu MnO_2 reduziert werden. Außerdem vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender NaOH-Konzentration. Umgekehrt ergeben sich in NaOH-freien Natriumtelluritlösungen um etwa 1,5% zu niedrige Werte bei rascher Gleichgewichtseinstellung. Als Indicatorelektrode bei den potentiometrischen Titrationen diene ein blankes Platinblech von 2 cm² Fläche, als Bezugselektrode die gesätt. Kalomelektrode, als Salzbrücke eine gesättigte KCl-Lösung. Der Luftsauerstoff stört nicht.

Über die Herstellung, Teilcheneigenschaften und Spektren von Tellur-Hydrosolen für spektrophotometrische Messungen stellt R. A. JOHNSON⁴ grundlegende Untersuchungen an. Es wird der Einfluß des Reduktionsmittels Hypophosphit, des Stabilisators Gummi arabicum und der Säurekonzentration untersucht und statistisch ausgewertet. Von den erhaltenen Teilchen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, die entweder längliche Stäbchen oder Rhomben mit einem

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 275–282 (1954). Univ. Kairo, Ägypten.

² Analyst (London) **78**, 487–491 (1953). Univ. Kairo, Giza B (Ägypten).

³ Die entsprechende Se-Bestimmung vgl. im vorstehenden Referat.

⁴ Analyt. Chemistry **25**, 1013–1017 (1953). Univ. of Illinois, Urbana, Ill. (USA).