

phenylmethan) in der quantitativen Best. einer Reihe von Kationen wird besprochen, gleichzeitig mit seiner Anwendung für die Konzentrierung und Trennung von einigen Kationen, mit welchen Antipyrin und seine Derivate komplexe Verbindungen

$(R \cdot H)_{n-m}^+ \cdot [Me^{m+}X_n^-]$ (saures Medium) oder

$Me^{n+}(R)_mX_n^-$ (neutrales oder schwach saures Medium) bilden, die im Wasser wenig dissoziiert und mit organischen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Dichloräthan) gut extrahierbar sind. In vielen Fällen sind die Extrakte der angeführten Komplexe charakteristisch gefärbt. Zur Bestimmung der Kationen mit den angegebenen Reagentien benutzt man maßanalytische, gravimetrische oder spektrophotometrische Methoden. Einzelne Verfahren sind tabellarisch angeordnet, gleichzeitig mit den nichtstörenden Elementen und Literaturhinweisen. Die Übersicht schließt alle Arbeiten (263 Zitate) vom Jahre 1884 an ein.

Ž. Anal. Chim. 26, 964-974 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Staatsuniv. Moskau (UdSSR)
F. Jančík

Oscillometrischer Apparat zur Konzentrationsbestimmung

F. Kovács, O. Klug, M. Gombos und F. Farkas. Dieses neue Konduktometer ("Oscimhometer") arbeitet nach der sog. "elektrodenlosen" Methode, der Oscillometrie. Es soll eine kontinuierliche Konzentrationsbest. bzw. -regelung im Betrieb ermöglichen. Es handelt sich um ein Volltransistorgerät, und der Leitfähigkeitsmeßbereich kann zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ - $50 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ variiert werden. Es arbeitet bei 4 MHz mit induktiver Meßzelle, die den Meßproblemen angepaßt werden kann. So können z. B. verschiedene Durchflußzellen oder Becherzellen (100 - 700 ml) verwendet werden.

Chem. Anal. (Warsaw) 16, 251-259 (1971). Forsch. Inst. f. Nichteisenmetalle, Budapest (Ungarn)
B. Schiefer

Volumetrische Analysen mit dem "Oscimhometer" als Endpunktsanzeiger (Vorläufige Mitt.)

O. Klug, F. Farkas, F. Kovács und M. Gombos. Die analyt. Anwendungsmöglichkeiten des von den Verff. entwickelten Meßgerätes werden untersucht und besprochen. Es arbeitet bei 4 MHz mit einer induktiven Meßzelle und bietet den Vorteil eines fast linearen Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit bzw. Meßwert und Konz. in einem breiten Konz. -Bereich. Demzufolge wird die Empfindlichkeit der Titration sowie die Genauigkeit der Endpunktsanzeige vom Fremdelektrolytgehalt nicht beeinflußt und die Vorrichtung eignet sich sehr gut zur Analyse von in der Industrie angetroffenen Lösg. Mit diesem Gerät wurden sowohl Säure-Basen- als auch Fällungstitrationen mit sehr zufriedenstellenden Ergebnissen ausgeführt, wobei das Kompensationsverfahren angewendet wurde. Als Beispiele werden Titrationen von HCl mit NaOH-Lösg.

in Gegenwart verschiedener Mengen KCl und von Ca^{2+} mit Oxalsäure in verschiedenen Mengen Bauzitlösg. angegeben. Man kann auf diese Weise auch F, V und andere Elemente bestimmen.

Magy. Kém. Folyóirat 76, 679-681 (1970) (Ungarisch, mit dtsh. Zus. fass.). Fémipari Kutató Intézet, Budapest (Ungarn)
S. Elias

Erweiterte Einsatzmöglichkeiten für den Coulter-Zähler mit einem neuen Aperturgerät

D. A. Flinchbaugh. Für den Coulter-Zähler Modell B-M wurde ein neues Aperturgerät hergestellt, das im Vergleich zum handelsüblichen Gerät die Anwendungsmöglichkeiten der gesamten Apparatur erweitert. Im neuen Gerät wird die Flüssigkeit nach der Messung wieder in den Probebehälter zurückgeführt, so daß keine Verluste an Meßflüssigkeit entstehen und an derselben Probe beliebig viele Messungen vorgenommen werden können. Der Hg-Saugheber entfällt, so daß auch chemisch und biologisch gefährliche oder mit Hg reagierende Proben keine Schwierigkeiten bereiten. Bei einer Messung können viel größere Flüssigkeitsmengen verwendet werden, wodurch die Genauigkeit steigt und in geringerer Anzahl vorliegende Partikel als mit dem üblichen Gerät erfaßt werden. Auch relativ große Teilchen können in Gegenwart kleiner Teilchen gut erfaßt werden. Störungen der Messung durch sich absetzende schwere, große Teilchen werden in der Neukonstruktion ausgeschaltet.

Anal. Chem. 43, 172-177 (1971). Homer Res. Lab., Bethlehem Steel Corp., Bethlehem, Pa. 18016 (USA)
W. Schmidt, Timisoara

II. Anorganische Substanzen

Spektrale Isotopenanalyse von Wasserstoff einiger Hydride

E. S. Nedumova, B. M. Andreev, M. M. Domanov, Ju. S. Lobačev und D. Maslov. Der Analyse unterliegen H_2 , H_2O , NH_3 und H_2S , und zwar an Hand der blauen β -Linie der Balmer-Serie (H_β , D_β), wo sich das Empfindlichkeitsmaximum des verwendeten Photoelektronenvervielfachers befindet. Die Bestimmungen werden mit Hilfe eines Gitterspektrographen vorgenommen (auf Grund der Interferenzen dritter oder fünfter Ordnung). Die Anregung erfolgt elektrodenlos mit einem Hochfrequenzgenerator (1 kW, 6 MHz). Es werden nähere Einzelheiten über die Apparatur gegeben, insbesondere über die zwei verschiedenen hier entwickelten Vakuumzusatzvorrichtungen, die unter Durchfluß zu arbeiten gestatten, sowie über eine Ampulle, die zum Arbeiten unter statischen Bedingungen bestimmt ist. Die Eichkurven weichen merklich von der Diagonale ab. Beim Deuteriumgehalt von 1 - 90% muß man mit einem rel. Fehler von 0,2 - 1% rechnen, bei 15 - 85% mit 0,5%. An Hand der ermittelten Eichkurven werden Schlüsse gezogen,

wie stark das leichte Isotop der einzelnen Stoffe in der Entladungszone angereichert wird; die entsprechenden Isotopentrennungskoeffizienten werden berechnet.

Isotopenpraxis 6, 412-417 (1970) (Russisch). Mendeleev Chem.-technol. Inst., Moskau (UdSSR)
B. Tvaroha

Verwendung der diffusen Reflexionsspektren von peroxidischen Citratkomplexen des Cers zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid

V. I. Ganopolckij, L. G. Krivonožnikova und I. N. Ermolenko. H_2O_2 läßt sich quant. aus dem Reflexionsstreuspektrum des Cerkomplexes auf dem Chromatographiepapier in Gegenwart von Carbonsäuren selektiv und empfindlich bestimmen. Die Probe kann dabei in die zu analysierende Lsg. oder als Tr. auf das Papier gegeben werden. Die Eichkurve ist eine Gerade. Das durch saure Citronensäureester der Cellulose aktivierte Papier wird in die Lsg. von $CeCl_3$ (0,0006 g-Mol/l Ce, pH 4) gelegt. Das System wird in Abständen erneuert. Das Papier wird dann zwischen Filterpapier abgepreßt und an der Luft getrocknet. Es werden 20 mm-Scheiben ausgestanzt. - Variante 1: Aus 0,1 ml Mikropipetten werden 0,03 ml Standardlsg. H_2O_2 (0,001 - 0,10 g-Mol/l) auf die Papierscheibe gebracht (die Proben werden aus 0,5 M Standardlsg. bereitet) und die Papierscheibe dann mit 5%iger NH_3 -Lsg. behandelt, an der Luft getrocknet und photometriert. - Variante 2: Die Papierscheiben werden 10 sec in die Standardlsg. H_2O_2 und danach in 5%ige NH_3 -Lsg. gebracht, an der Luft getrocknet und bei 320 nm photometriert (beliebiges Quarzspektrophotometer zur Reflexionsstreuung). Die Abhängigkeit $f(R_{\infty})$ von der Konz. an H_2O_2 wird graphisch ausgewertet. Empfindlichkeit 10^{-7} g-Mol/l H_2O_2 bei $f(R_{\infty}) = 0,13 - 0,17$. Bestimmungsgrenze 10^{-8} g-Mol.

Zavodsk. Lab. 37, 25-26 (1971) (Russisch). Inst. allg. u. anorg. Chem.; Akad. Wiss. Beloruss. SSR
H. Berge

Potentiometrische Bestimmung von Kalium

T. S. Prokopov. Die Best. des Kaliums wird indirekt über die potentiometrische Best. von Silber an einer Beckman-Silberelektrode vorgenommen. Eine Kalomelektrode, die über gesätt. Natriumnitratlsg. als Zwischenelektrolyt mit der zu titrierenden Lsg. verbunden ist, fungiert als Bezugsselektrode. Meßgerät ist ein Fisher pH-Meter Modell 210. - Arbeitsweise. 2 ml einer etwa 0,1 M Lsg. von z. B. Ka -Nitrats werden mit 3 ml 0,1 M Lsg. von Natriumtetraphenylborat versetzt und der Reagensüberschuß mit 3 ml einer 0,10 M Silbernitratlsg. zurückgenommen. Der Lsg. wird 0,5 ml 6 M Salpetersäure und 30 ml abs. Äthanol hinzugesetzt. Der Silberionenüberschuß wird nun aus einer 5 ml-Mikrobürette mit 0,10 M Natriumchloridlsg. potentiometrisch zurücktitriert. Für die Best. von etwa 10^{-2} M Kaliumlsgn. benutzt man entsprechend verdünnte Lsgn. von Natriumtetraphenylborat, Silbernitrat und Na-

triumchlorid. - Das Verfahren erlaubt es, 3 μ g/ml Kalium mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3\%$ zu bestimmen. Soll die Kaliumbestimmung in Gegenwart einer der Kaliummenge nicht äquivalenten Menge von Chloridionen vorgenommen werden, so wird das Halogen zuerst mit Silbernitratlsg. und anschließend die Gesamtmenge von Kalium und Chloridionen nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren titriert.

Anal. Chem. 43, 793-794 (1971). Dept. Chem., Upper Iowa College, Fayette, Iowa 52142 (USA) H. Monien

Schnelle titrimetrische Kaliumbestimmung

A. Halász und E. Pungor. Ein schnelles titrimetrisches Verfahren zur Best. von K mittels Fällen als Tetraphenylborat und Rücktitration des Reagensüberschusses mit Benzalkoniumchlorid gegen einen Mischindicator aus Bromphenolblau-Titangelb wurde ausgearbeitet. - Arbeitsweise. Man gibt in 100 ml-Meßkolben eine genau gewogene Menge Probe, entsprechend einem 7-20 mg KCl-Gehalt, versetzt mit 10 ml 1 M NaOH, 2 ml konz. Formaldehyd (wenn NH_4^+ -Ionen zugegen sind) und 10,00 ml etwa 0,05 M Na-Tetraphenylboratlsg. (Herstellung angeben). Man füllt auf, läßt 5 - 10 min stehen, filtriert über ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß, wobei man den ersten Teil des Filtrats verwirft, und mißt 50,00 ml davon in einen Titrationskolben. Nach Versetzen mit je 3 Tr. 0,3%iger Titangelblsg. bzw. Bromphenolblaulsg. (0,04 g + 3 ml 0,1 N NaOH/100 ml H_2O) titriert man langsam, unter starkem Schütteln mit etwa 0,025 M Benzalkoniumchloridlsg. (10 g pharm. Präparat/1000 ml), da ein Niederschlag ausfällt. Beim Endpunkt schlägt die Farbe stark nach Rotviolett um. Zur Berechnung müssen der Blindwert der NaOH- und der Faktor mit 20,00 ml 0,01 M KCl-Lsg. nach obigem Verfahren ermittelt werden. Die entsprechenden Formeln sind angegeben.

Magyar Kémiai Folyóirat 76, 640-643 (1970) (Ungarisch, mit dtsh. Zus. fass.). Veszprémi Vegyipari Egyetem Anal.-kém. Tanszéke (Ungarn) S. Elias

Bestimmung von radioaktivem und stabilem Caesium

E. Abel und J. Mayer. Das Übersichtsreferat enthält eine Zusammenstellung und kritische Beurteilung der in der Lit. bestehenden analytischen Methoden. Zunächst wird die Aufmerksamkeit der Probenbehandlung gewidmet (Flüchtigkeit der Cs-Salze, Probenveraschung, Verluste beim Glühen oder durch Adsorption). Anschließend werden verschiedene Trennverfahren aufgezählt, am ausführlichsten die Fällungsverfahren (Chloroplatin(IV)-, Perchlor-, Fluorobor-, Wolfram-, Siliciumwolfram-, Phosphorwolfram-, Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän-, oder Cer(IV)molybdänsäuremethode, Fällung mit Zinn(IV)- oder Antimon(III)chlorid, Wismut(III)jodid, Tellur(IV)-oxid, Ammoniumalaun oder mit komplexen Nitriten, Hexacyanoferraten(III) oder -kobaltaten(III), mit Natriumdipikrylaminat, Natriumtetraphenylborat, Natriumtriphenylcyanoborat, Natriumtetrakis(p-chlorphenyl)borat); weiter werden aber auch behandelte Ionenaustauschmethoden an org. und anorg. Austausch-

schern, Papier-Chromatographie und -Elektrophorese, Extraktions- sowie Adsorptionsverfahren (an Mineralien, an MnO_2). Ziemlich Raum nehmen einzelne Bestimmungsmethoden ein (Titrationen, Absorptionsphotometrie, Flammenphotometrie, Atomabsorptionsspektrometrie, Emissionsspektalanalyse, Aktivierungsanalyse, γ -Spektrometrie). Zur Best. radioaktiver Cs-Isotope können mehrere radiochem. Trennungsmethoden in Kombination mit der anschließenden γ -Spektrometrie empfohlen werden. Von besonderer Bedeutung bei der Best. von stabilem Cs sind vor allem die Atomabsorptionsspektrometrie und die Aktivierungsanalyse in Hinblick auf ihre hohe Empfindlichkeit.

Chem. Listy 65, 242-267 (1971) (Slowakisch). Forsch. inst. f. Hygiene, Bratislava (Tschechoslowakei)
B. Tvaroha

Polarographische Studien der Komplexe von Kupfer(II)-ionen mit Mono-, Di- und Triisopropanolamin, mit drei Aminen gebildet durch Hydroxysubstitution von 2-Methyl-2-aminopropan, und mit Äthanolpropanolamin

J. L. Hall, R. B. Simmons, E. Morita, E. Joseph und J. F. Gavlas. Die Amine bilden mit Kupfer(II)-ionen Komplexverbindungen des Typs $\text{Cu(A)}_p(\text{OH})_q$. In dieser Formel steht "A" anstelle des Amins und p und q sind die Ligandenzahlen. Alle Testlösungen waren 0,0005 M an Kupferionen und 0,5 M an Kaliumnitrat. Die Aminkonzentration lag zwischen 0,01 und 1,0 M. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Amine erfolgte potentiometrisch. Die Meßdaten der polarographischen Untersuchungen an der tropfenden Quecksilberelektrode ($m = 1,877 \text{ mg/sec}$, $t = 4,21 \text{ sec}$, $h = 40 \text{ cm}$, offener Stromkreis in 0,5 M Kaliumnitrat-Lösg.) wurden nach den von J. F. Fisher und J. L. Hall angegebenen Gleichungen (Anal. Chem. 39, 1550 (1967)) mit Hilfe des Rechenautomaten IBM 360-75 ausgewertet. - Das Verhältnis von p:q und der log der Bildungskonstanten der Kupferkomplexe betragen für die folgenden Amine: Monoisopropanolamin 2:2, 20,6; Diisopropanolamin 1:3, 20,6 und 2:2, 20,8; Triisopropanolamin 1:1, 13,1 und 1:2, 18,9; 2-Amino-2-methyl-1-propanol 1:2, 18,8 und 2:2, 21,1; 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol 2:2, 21,5; 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol 2:2, 21,7; Äthanolpropanolamin 1:2, 18,4, 1:3, 19,3 und 2:2, 19,4.

Anal. Chem. 43, 634-636 (1971). Dept. Chem., West Virginia Univ., Morgantown, W. Va. 26506 (USA)
H. Monien

Trennung und Nachweis von Spuren Mengen der Dithizonate einiger Schwermetalle durch Dünnschicht-Chromatographie

Z. Gregorowicz, J. Kulicka und T. Suwińska. Die Trennung von sieben Schwermetall-Dithizonaten (Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Bi, Cd) durch Chromatographie auf einer Dünnschicht von Kieselgel (70%) und Diatomeenerde (30%) wird beschrieben. Mit dem vorgeschlagenen Verfahren kann man etwa 0,03 - 0,3 μg der angegebenen Metalle in verschiedenem Material nach

der Extraktion in Form von Dithizonaten bei pH 8,5 bestimmen. - Arbeitsweise. 20-25 g der zu bestimmenden Probe werden in 50 ml Wasser gelöst, mit verd. HCl (1:1) auf pH 1 eingestellt, mit 5 ml einer 20%igen, mit Dithizon gereinigten Kalium-Natrium-Tartratlösg. und 10 ml einer 0,002%igen Dithizon-Lösg. in Chloroform versetzt, das pH mit 3 N Ammoniak auf 8,5 eingestellt und zweimal mit je 10 ml und einmal mit 5 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden in einer Quarzschale auf 1 ml eingeeengt, auf die Dünnschichtplatte (Aktivierung bei 110°C) aufgetragen und mit Benzol/Methylenchlorid/Heptan (25:27:10) entwickelt (Laufstrecke 16 cm bzw. 2 x 16 cm). Die R_f -Werte der einzelnen Dithizonate betragen: Zn^{2+} 41, Cu^{2+} 37, Ni^{2+} 34, Co^{2+} 29, Pb^{2+} 24, Bi^{3+} 20 und Cd^{2+} 5. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Eichkurve, die unter denselben Versuchsbedingungen an Hand der Fleckengröße aufgestellt wurde (Konzentration 0,01 mg/ml).

Chem. Anal. (Warsaw) 16, 169-174 (1971) (Polnisch, mit engl. Zus. fass.). Lehrstuhl Anal. Allg. Chem., Schlesische Polytechnik, Gliwice (Polen) F. Jančík

Anwendung von Elektron-Ionenaustauscher EO-7 für die Abtrennung und Anreicherung von Silber im Analysengang

N. F. Podorvanova. Die Ag-Anreicherung erfolgt in einer Säule (35 x 1,5 cm) mit EO-7 Harz (reduzierte Form; Körnung 0,5 - 1 mm). Die Analysenlösg. mit $\text{pH} \geq 2$ und Ag-Konz. $< 10^{-2} \text{ M}$ wird mit einer Geschwindigkeit von 1-2 ml/min aufgegeben, wobei die Harzoberfläche immer mit Flüssigkeit bedeckt sein soll. Der Gehalt an anderen Bestandteilen soll 0,2 M nicht übersteigen. Bei Ag-Konz. $> 10^{-6}$ soll das Aufgabevolumen 10-50 und $< 10^{-6} \text{ M}$ 250-1000 ml betragen. Unter diesen Bedingungen ist die Abtrennung des Ag quant. Die Begleitelemente werden mit 30-50 ml 3 N KNO_3 -Lösg. eluiert und mit Wasser anschließend nachgewaschen. Beide Eluate werden vereinigt und für die Bestimmung der übrigen Elemente verwendet. Das silberhaltige Harz wird in einen Kolben überführt und unter ständigem Schütteln 30 min mit 15 ml HNO_3 behandelt. Die Lösg. wird filtriert und mit einer Lösg., wie sie bei der Ag-Bestimmung mit Dithizon verwendet wird, gewaschen. Nachfolgend wird das Ag mit Dithizon bestimmt. Nach dieser Methode kann Ag in Gegenwart von Pb, Cu, Zn, Bi, Co und Al in Erzen und Legierungen bestimmt werden. Der rel. Fehler liegt bei 1%.

Ž. Anal. Chim. 26, 818-820 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Fernöstl. Filiale, sibir. Abt. Akad. Wiss., Wladiwostok (UdSSR) H. Hoffmann

Gravimetrische Bestimmung von Gold(III) mit Hilfe von Nitron

N. Gančev, A. Dimitrova und L. Futekov. In salzsauerm Milieu liefert das Tetrachloraurat mit Nitron einen wasserunlöslichen, feinkristallinen Niederschlag, welchem auf Grund der chem. Analyse die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HAuCl}_4$ zugeschrieben werden

kann. Die Fällung ist quant. bereits bei mäßigem Nitronüberschuß (1,1fach), die Zus.setzg. des Niederschlages bleibt jedoch konstant sogar bei einem erheblichen Überschuß des Fällungsmittels. Beim Erwärmen auf 115-120°C ändert sich die Zus.setzg. nicht, das Nitrontetrachloraurat schmilzt bei 160°C. Nach längerem Schütteln mit Wasser (15-20 h) wird Au des Niederschlages teilweise zu Metall reduziert, in salzsaurem Medium wird der Vorgang gebremst. Die Reaktion gestattet, Gold quant. von Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} u. a. zu trennen. Praktisch ist die gravimetr. Methode zu Au-Best. in Pb- und Cu-Konzentraten herangezogen worden.

Ukrain. Chim. Ž. 36, 1184-1186 (1970) (Russisch).
Höheres pädagog. Inst. f. Natur- u. mathem. Wiss.,
Plovdiv (Bulgarien) B. Tvaroha

Extraktion von Calcium unter Verwendung von Azo-Azoxy BN

F. P. Gorbenko und V. V. Sačko. In Ergänzung zu früheren Veröffentlichungen über die Ca-Extraktion (z. B. F. P. Gorbenko und V. V. Sačko, Ž. Anal. Chim. 18, 1198 und 1497(1963)), wird der Einfluß des pH-Wertes, der Konz. des Reagenses (AABN) sowie einiger donoraktiver Zugaben und verschiedener unpolarer Lösungsmittel ermittelt. Zur Einstellung des pH-Wertes dient NaOH, die Ionenstärke wird durch NaCl konst. gehalten. Mit zunehmendem pH-Wert nehmen die Extraktionsausbeuten zu; für verschiedene Ca-Konz. legen sich die experimentellen Werte auf eine einzige Kurve und beweisen somit, daß keine mehrkernigen Komplexe gebildet werden. Ähnlich begünstigt auch die zunehmende AABN-Konz. in der org. Phase (CCl_4 /Tributylphosphat 4:1) die Calciumextraktion. Die Versuchsdaten ergeben für den Log. der Extr.-Konst. den Wert $-20,02 \pm 0,04$, dessen zufriedenstellende Konstanz beweist, daß die Extraktion durch die Gleichung $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{A}_{(o)} + 2\text{TBP}_{(o)} \rightleftharpoons \text{CaA} \cdot 2\text{TBP}_{(o)} + 2\text{H}^+$ darzustellen ist (A bezeichnet das zweiwertige Anion von AABN). Tributylphosphat, Butylalkohol und Cyclohexanon werden als donoraktive Zugaben versucht, wobei CCl_4 als indifferentes Lösungsmittel dient. Die donoraktiven Zugaben spielen die Rolle von Liganden, weil sie die Extraktion im Sinne des Massenwirkungsgesetzes beeinflussen. Es ist fast zwecklos, die TBP-Konz. über 50% Vol. zu steigern (Abnahme synergetischer Eigenschaften). Als inerte Lösungsmittel werden 7 Stoffe versucht, zu denen je 20% (Vol.) TBP beigemischt werden. Ja nach ihrer abnehmenden Wirksamkeit können sie hintereinander gereiht werden wie folgt: Cyclohexan > Cymol > CCl_4 > Benzol > Chlorbenzol > Dichloräthan > CHCl_3 . Der Log. der Extraktionskonstante beträgt beispielsweise -18,41 bei Cyclohexan und -22,14 bei CHCl_3 . In derselben Reihenfolge steigt die dielektrische Konst. der Lösng. sowie Löslichkeit und Verteilungskoeffizient des Reagenses. Offensichtlich werden Assoziate zwischen dem inerten Lösungsmittel und TBP gebildet, wodurch die Aktivität von TBP herabgesetzt wird. Mit Rücksicht auf die im allgemeinen bescheidene Löslichkeit von AABN hat die Wahl des inerten Extraktionsmittels sowie die Natur und Konz. der donoraktiven Zu-

gabe bei der Ca-Extr. eine erhebliche praktische Bedeutung, wenn die Extr. in den Bereich niedrigerer pH-Werte verschoben werden soll.

Ž. Anal. Chim. 25, 1884-1889 (1970) (Russisch, mit engl. Zus.fass.) B. Tvaroha

Trennung von Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} durch Auswaschen aus Säulen von komplexbildendem Harz des Styren-Phosphonat-Typs

P. Sánchez Batanero, S. May und F. Burriel Martí. Es wurde die Fixierung der Elemente Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} aus 0,001 M DCTA + 0,01 M NH_4NO_3 an Bio Rex 63 (Styren-Phosphonat) untersucht. Man fand folgende Reihe der Affinität: $\text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$. Wird mit 0,01 M DCTA + 0,1 M NO_3NH_3 bei pH 7 eluiert, ergibt sich die Affinitätsreihe $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Die Trennungen an der Harz-Säule waren quantitativ.

Inform. Quim. Anal. 24, 190-199 (1970)
A. E. Bühler

Untersuchung der Mitfällung von Strontium mit Mangandioxidhydrat im Zusammenhang mit dessen Verwendung als Kollektor

N. A. Rudnev, M. N. Pustovalova und G. I. Malofeeva. MnO_2 -Hydrat wird durch Reduktion von KMnO_4 mit H_2O_2 dargestellt. Dabei ergeben die Versuchsreihen kontinuierlicher Variationen sowie die Sättigungsversuche, daß Sr mit Mn im Molverhältnis 1:2 gebunden wird. Die Reaktion verläuft lediglich zu 96,8%, das Gleichgewicht wird innerhalb von 5 min erreicht. Die Mitfällung wird bedeutend durch den pH-Wert des Milieus beeinflusst. Sehr kleine Mengen Sr werden mit einer KCl-Lösg. aus dem Niederschlag ausgewaschen. Sogar bei einem hohen Sr-Überschuß wird die Manganitbildung durch keinen anderen Vorgang überlagert, wie etwa durch die Bildung der mikrodispersen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Phase. Ist MnO_2 -Hydrat vorher in Abwesenheit von Sr^{2+} entstanden, bindet es fast dieselbe Sr-Menge, wie es bei der Mitfällung der Fall ist; seine Affinität zu Sr nimmt aber stark ab, wenn mit KCl-Lösg. gewaschen wird, wahrscheinlich infolge Blockierung der OH-Gruppen durch eingetauchte Kaliumionen oder infolge Abwaschung der Gruppen. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Kopräzipitats unterscheidet sich deutlich von denen des MnO_2 -Hydrats und des $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Die chem. Zusammensetzung der Mitfällungsphase entspricht der Formel $\text{SrMn}_{1,95}\text{O}_4 \cdot 90 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3,3 - 3,5$); der Kaliumgehalt beträgt 0,66 - 0,77%; die qual. Reaktion auf Cl^- (aus SrCl_2) fällt negativ aus. Wahrscheinlich erfolgt die Mitfällung in zwei Stufen, zunächst werden die Sr^{2+} gegen die H^+ ausgetauscht und erst dann wird die Manganitphase gebildet. Die Versuche lassen erkennen, daß die Mitfällung zum Aufkonzentrieren niedriger Strontiummengen Verwendung finden kann.

Ž. Anal. Chim. 25, 1985-1901 (1970) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR) B. Tvaroha

Flammenspektrophotometrische Mikrobestimmung kleiner Strontium- und Bariummengen

E. D. Prudnikov und Ju. S. Šapkina. Es wird eine Methode zur flammenspektrophotometrischen Mikrobestimmung von Strontium und Barium in verschiedenen Materialien mit einer Empfindlichkeit bis zu $1 \cdot 10^{-3}\%$ SrO und 0,1% BaO bei 10 mg Ausgangsmaterial sowie $1 \cdot 10^{-2}\%$ SrO und 0,1% BaO bei einer Einwaage von 1 mg angegeben. Die Methode ist für geochemische, biochemische u. a. Untersuchungen geeignet. Beim sauren Aufschluß wird im Pt-Tiegel zu 1-10 mg Probe 1 Tropfen Schwefelsäure oder Perchlorsäure (1:1) und 1,5 ml Flußsäure gegeben und nach 30 min abgedampft, mit 0,5 ml Salzsäure (1:1) aufgenommen und im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Beim Schmelzaufschluß wird im Pt-Tiegel mit der 6-fachen Menge Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit einer kleinen Menge Salzsäure aufgenommen und auf 50 ml aufgefüllt. Kleine Mengen Strontium und Barium werden in einem empfindlichen Flammenspektrophotometer mit Diffraktionsmonochromator bestimmt. Es wird eine Luft/Acetylen- bzw. Sauerstoff/Luft/Acetylen-Flamme verwendet (Luft : Sauerstoff = 1 : 1). Die heißere Flamme vermindert das Rauschen des Photomultipliers und die Al-Störung um das 2 - 3fache. Es werden die Resonanzlinien von Strontium (460,7 nm) und Barium (553,5 nm) photometriert. Die Registrierung erfolgt mit einem Schreiber. Die Selektivität von Strontium beträgt 10000 - 100000, von Barium 100 - 500. Sie steigt mit höheren Flammentemperaturen. Calcium kann bis zu 100fach zugegeben sein. Der Untergrund beiderseits der Linie muß dabei sorgfältig gemessen werden und die störenden Elemente (Ca und La) enthalten. In Gegenwart von Lanthan soll 1/3 - 1/5 der Lanthanmenge an Aluminium der Pufferlösung zugesetzt werden. Der Variationskoeffizient beträgt 3 - 5%, bei minimaler Grenzkonzentration 20 - 30%.

Ž. Anal. Chim. 26, 710-713 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Staatliche Sdhanow-Univ., Leningrad (UdSSR) H. Berge

Coulometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit einer Platinelektrode

O. L. Kabanova und E. A. Zalogina. Zur coulometrischen Bestimmung kleiner Quecksilbermengen wird das Quecksilber auf einer Platinelektrode vorangereichert und bei kontrolliertem Potential wieder aufgelöst (chronoamperometrische Variante). Quecksilberspuren haben starken Einfluß auf die Anodenprozesse von Platin bei 0,8 V (Erhöhung der Elektrodenoberfläche, Sauerstoffadsorption). - Als Arbeitselektrode dient ein Platindraht oder eine Platinscheibe, als Hilfselektrode eine Platindrahtspirale mit einer glatten Oberfläche von 0,1 - 0,4 cm², die Bezugselektrode ist eine Palladiumelektrode in mit Wasserstoff gesättigter 0,1 M Perchlorsäurelösung. Es wurde ein Potentiostat mit einer Zeitkonstante von 10^{-4} sec verwendet. Eine genau abgewogene Quecksilbermenge wurde in Salpetersäure aufgelöst, nach Zusatz von Salzsäure abgedampft, mit 0,1 M

Perchlorsäurelösung aufgenommen und durch Verdünnen die Standardlösungen hergestellt. Die 0,1 M Perchlorsäurelösung und Quecksilber(II)-perchloratlösung wurden 1 h mit Reinststickstoff gespült. Vor Verwendung wird die Platinelektrode mit Glaspulver abgeschmirgelt, mit heißer Salpetersäure (1:1) und Wasser gewaschen und elektrochemisch abwechselnd 1 min bei 0,0 V und 1,5 V (gegen GKE) aktiviert. Die Elektrode wird dann 5 min bei 0,5 V und 2 min bei 0,8 V polarisiert. Dabei wird die Leitelektrolytlösung und die zu untersuchende Lösung zugesetzt. Alle Versuche werden in 0,1 M Perchlorsäurelösung durchgeführt.

Ž. Anal. Chim. 26, 714-717 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). "Vernadski"-Inst. Geochemie u. Anal. Chem., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR) H. Berge

Trihydroxyfluorone als Reagentien für Bor

V. A. Nazarenko und S. Ja. Vínkoveckaja. Zum Unterschied zu anderen Metallen der 3. und 4. Gruppe reagiert B in Form von H₃BO₃ mit 9-substituierten 2,3,7-Trihydroxy-6-fluoronen (als Subst. z. B. Propyl, Trichlormethyl, Phenyl, mit Hydroxy- oder Methoxygruppen subst. Phenyl usw.) unter Bildung von neutralen 1:1-Komplexen und Substitution eines H. Die gebildeten Komplexe besitzen eine geringere Fluoreszenz als die entsprechenden freien Trihydroxyfluorone. Mit Nitro- oder Dimethylamino-gruppen subst. Trihydroxyfluorone geben keine Reaktion mit B.

Ž. Anal. Chim. 26, 802-805 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. Ukrain. SSR, Odessa (UdSSR) W. Schmidt, Timisoara

Vergleichsuntersuchung der colorimetrischen Methoden zur Bor-Bestimmung in konz. schwefelsaurem Medium

K. Kasiura. Es wurde eine Vergleichsuntersuchung der Farbreaktionen, die in konz. Schwefelsäure zwischen Borionen und Anthrachinonderivaten bzw. einigen Aza-Farbstoffen verlaufen, durchgeführt, besonders mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit und Unterschiede in den Wellenlängen der Komplexe und des Reagens. Es wurden Alizarin, Alizarin S, Arsenazo I, Berylon II, Chinalizarin, Dianthrimit, Carminsäure und SPADNS verglichen, mit welchen Bor Farbkomplexe der molaren Zusammensetzung 1:1 bildet, mit Ausnahme von Carminsäure, mit welcher auch ein Komplex vom Verhältnis 2:1 entsteht. Aus dieser Untersuchung folgt, daß sich zur Borbestimmung Dianthrimit am besten eignet, das mit Bor einen Komplex mit Absorptionsmaximum bei 630 nm mit $\epsilon = 1,95 \cdot 10^4$ bildet (Absorptionsmaximum des Dianthrimitids 367 nm; $\epsilon = 2,1 \cdot 10^2$). Auch Carminsäure ist gut geeignet. Mit diesen beiden Reagentien kann man Bor in Mikro- und Nanogramm-Mengen mit einer maximalen Standardabweichung $s_r = 0,1 - 0,2$ bestimmen.

Chem. Anal. (Warsaw) 16, 219-223 (1971) (Polnisch, mit engl. Zus. fass.). Lehrstuhl Anal. Chemie, Polytchnik, Warschau (Polen) F. Jančík

Trennung der Borisotope. II. Systeme BF_3 + Komplexverbindungen von BF_3 mit $\beta\beta'$ -Difluor- und $\beta\beta'$ -Fluorchlordiäthyläther

S. G. Katalnikov, V. E. Pisarev und I. D. Oistač. Eines der effektivsten Verfahren zur Trennung von Borisotopen stellt der chemische Austausch zwischen BF_3 und seinen flüssigen Komplexverbindungen dar. $\beta\beta'$ -Difluordiäthyläther, $\beta\beta'$ -Fluorchlordiäthyläther und ihre Komplexe mit BF_3 wurden synthetisiert und Dichte, Viskosität sowie Massenspektren dieser Verbindungen gemessen. Die Fluorderivate zeigten sich wegen ihrer geringeren Stabilität weniger geeignet als $\beta\beta'$ -Dichlordiäthyläther für die Trennung von $^{10}\text{BF}_3$ und $^{11}\text{BF}_3$.

Isotopenpraxis 7, 8-12 (1971) (Russisch, mit dtsch. u. engl. Zus. fass.). Mendelev-chem. technol. Inst. (UdSSR) M. Bartušek

Gas-chromatographische Trennung von Difluorboran und Bortrifluorid bei tiefer Temperatur. Die Reaktion des Difluorborans mit Ammoniak und seine Struktur

J. Dazord und H. Mongeot. HBF_2 und BF_3 werden an einer Säule mit 50% Kel-F-Öl auf Chromosorb W bei Kühlung mit flüssiger Luft getrennt. Während der Peak des BF_3 die reine Verbindung anzeigt, enthält der des HBF_2 noch 2,5% BF_3 . In der Arbeit wird noch die Reaktion von HBF_2 mit HN_3 behandelt und das IR-Spektrum des $\text{HBF}_2 \cdot \text{NH}_3$ wiedergegeben.

Bull. Soc. Chim. France, Nr. 1, 51-53 (1971). Labor. phys.-chem. mineral., Fac. Scienc. Lyon, 69-Villeurbanne (Frankreich) H. Rüssel

Indirekte komplexometrische Bestimmung von Aluminium mit Hilfe einer Cu^{2+} -ionenselektiven Festmembranelektrode

L. Šucha und M. Suchánek. Zur indirekten komplexometrischen Best. von 0,4 - 4,0 mg Al in 0,2 M Lösgn. von NaNO_3 , NH_4NO_3 , 0,01 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wird eine Rücktitration des im Überschuß zugegebenen DCTA (0,002 M bzw. 0,02 M, standardisiert mit 0,002 M bzw. 0,02 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) mit Cu^{2+} -Lösg. (0,002 M bzw. 0,02 M elektrolytisch standardisiert) vorgenommen. Der Äquivalenzpunkt wird potentiometrisch mit Hilfe einer Cu^{2+} -ionenselektiven Festmembran-Elektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen. Die mit DCTA versetzte Al-Lösg. (pH ca. 3) wird 2 - 3 min zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit Hexamethylentetramin und 1:1 verd. HCl auf pH 5,5 eingestellt (mit Glaselektrode). Anschließend wird mit der 0,002 M bzw. 0,02 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösg. unter Umrühren mit Magnetrührer titriert. Je nach Lösungspartner werden Varianzen von 0,09 bis 0,56% gefunden.

Anal. Letters 3, 613-621 (1970). Dept. Anal. Chem., Univ. Chem. Technol., Prag (Tschechoslowakei) A. Grünert

Abtrennung des Scandiums von Aluminium durch Extraktion

M. Kranz, W. Duczmal und K. Langowska. Unter sieben hergestellten Derivaten von o-Arsanilsäure haben sich nur zwei für Sc-Abtrennung vom Al bewährt, und zwar: 1.) Kondensationsprodukt mit 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 2.) Kupplungsprodukt von diazotierter o-Arsanilsäure mit 2-Naphthol. Bei pH 4 läßt sich Sc mit diesen Reagentien in Isopentanolphase überführen und auf diese Weise von Al abtrennen. Anschließend wird Sc mit Xylenolorange nach O. V. Kon'kova (Ž. Anal. Chim. 19, 73 (1964); vgl. diese Z. 210, 64 (1965)) photometrisch bestimmt. - Arbeitsweise. Eine schwach saure Lösg., die bis 50 µg Sc enthält, wird im Scheidetrichter mit 10 ml Acetatpuffer pH 4, 20 ml Isopentanol, und entweder mit 1,25 g eines Gemischs von Verbindung 1 mit KCl (1 + 50) oder mit 2 ml 0,05%iger Lösg. von Verbindung 2 in Wasser versetzt und sofort 30 sec geschüttelt. Die org. Phase wird abgetrennt und mit einigen ml Wasser gewaschen. Zwecks Best. wird Sc wieder in wäßrige Lösg. übergeführt. Die org. Phase wird einmal mit 15 ml Wasser + 10 Tr. konz. HCl und noch einmal mit 5 ml Wasser geschüttelt, die vereinigten Lösgn. werden mit 10 Tr. konz. NH_4OH und 2 ml 0,04%igem Xylenolorange versetzt, auf 25 ml ergänzt und nach 10 min photometrisch bei 555 nm ausgewertet. Die angeführten Analysen von 10 - 50 µg Sc in Gegenwart von 1 mg Al sind meistens mit einem Fehler von 0,2 µg Sc behaftet.

Chem. Anal. (Warsaw) 16, 399-406 (1971) (Polnisch, mit engl. Zus. fass.). Abt. Anorg. Chem., Chem. Inst., Mickiewicz-Univ., Poznań (Polen) M. Wronski

Über die Trennung der Lanthanide durch Ionenaustauscher-Chromatographie auf Papier in α -hydroxyisobutyrrathaltiger Lösung

J. C. Fenyo, E. Selegny, S. Gusmini und C. Dubuquoy. Verff. berichten über eine Methode zur schnellen Trennung der Seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu und Y. Sie erreichen die Trennung durch stark saure Ionenaustauscher, die man auf Chromatographiepapier aufgetragen hat (z. B. Papier SA-2, mit Amberlite IR-120 (NH_4^+)), und durch Verwendung einer Ammonium- α -hydroxybutyratlösg. als Elutionsflüssigkeit. Bei theoretischen Überlegungen sind die Autoren zu dem Ergebnis gekommen, daß man die beste Trennung dieser Metallionen erreichen kann, wenn man eine 0,24 M Ammonium- α -hydroxybutyratlösg. bei pH 5,0 zur Elution benutzt. Dieses Ergebnis von theoretischen Betrachtungen der Komplexbildung ist experimentell bestätigt worden.

J. Chromatog. 49, 269-277 (1970). Lab. Chim. Macromol., Fac. Sci. de Rouen (Frankreich)

P. -H. Herzhoff

Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Doppelkomplexe vom Typ $\text{MeY}_2\text{H}_n^{(3-n)-}$ zwischen trivalenten Lanthaniden und Hydroxyäthylendiamintriacetat (H_3Y)

E. Merciny, P. z. Nedden und G. Duyckaerts. Zur Best. der Dissoziationskonstanten der Doppelkomplexe der trivalenten Lanthaniden mit H_3Y , wie sie zur Interpretation einiger chromatographischer Trennprozesse und Flüssig-Flüssig-Extraktionen interessant sind, titriert man in wäßrigen Lösng. äquimolekulare Mengen $\text{MeY} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und H_3Y mit NaOH (0,1 ml-Schritte, Reaktionszeit nach jeder Zugabe 10 - 15 min) unter Verfolgung der pH-Änderung. Aufgrund dieser Messungen kann man die Lanthaniden in 4 Gruppen einteilen, die sich hinsichtlich ihrer Titrationskurven und somit der K-Werte unterscheiden (I: La, II: Pr, Er, Yb, III: Nd, Ho, IV: Sm, Gd, Tb, Dy). Die Löslichkeiten und die Komplex-Dissoziationskonstanten der Lanthaniden-Komplexe werden mitgeteilt.

Anal. Letters 4, 29-40 (1971). Lab. Chim. Anal., Univ. de Liège au Sart Tilman (Belgien) A. Grünert

Spektrographische Methoden der direkten Bestimmung von kleinen Mengen der Seltenen Erden in Seltenerdoxid (CeO₂, La₂O₃, Nd₂O₃, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃)

Z. Radwan. Es wird eine tabellarische Übersicht von spektrographischen Methoden zur Bestimmung von kleinen Mengen der Seltenen Erden in ihren Oxiden angegeben. Für die Bestimmung vermischt man die Probe mit Graphitpulver und nimmt das Spektrum in Sauerstoff-Argon-Strom auf. Für jeden einzelnen Fall wurden die optimale Stromspannung, Expositionszeit und Sauerstoff-Argon-Verhältnis ermittelt. Für die Vorbereitung der Proben wurden zwei Verfahren vorgeschlagen: 1. Lösen der Oxide in Salpetersäure (CeO₂ in Schwefelsäure) und Fällung der Hydroxide mit Ammoniak, Filtrieren, Durchwaschen mit Wasser und Überführung in Oxide durch Ausglühen bei 1100°C. 2. Vermischen der zu analysierenden Probe mit ihrem reinen Oxid mit evtl. nachfolgender Verdünnung. Die rel. Standardabweichung s_r beträgt 0,1 - 0,2. Die Angaben in den Tabellen sind in polnischer sowie auch englischer Sprache angeführt.

Chem. Anal. (Warsaw) 16, 189-196 (Polnisch, mit engl. Zus. fass.). Analyt. Abt. d. Inst. f. Kernforschung, Warschau (Polen) F. Jančík

Photometrische Bestimmung einiger Seltenerd-Elemente mit Hilfe von 1,10-Phenanthrolin und Tetrabromfluorescein

N. S. Poluektov und M. A. Sandu. Die Komplexe von SE-Elementen und Phenanthrolin (Phen) bilden mit einigen org. Säuren unlösl. Verbindungen. Unter anderem auch mit Fluorescein und dessen Halogen-derivaten; die Färbung der Verbindungen unterscheidet sich von der des Reagenses, wobei sich der größte Färbungsunterschied bei Eosin ergibt. Die

Reaktion wird zur photometrischen Bestimmung von SE-Elementen herangezogen. Bei pH 5-6 (mit 40%-iger Urotropinlsg. eingestellt) nach Zugabe von Eosin Farbumschlag von Orange nach Rosa. Das Lichtabsorptionsmaximum verschiebt sich bei La von 525 nm nach 528 nm, wobei die größte Lichtabsorptionsdifferenz bei 550 nm verzeichnet wird. Die Komplexbildung erfolgt bei pH 4, 5-9, 0, das pH-Optimum liegt bei 6, 0-6, 2. (Phen) selbst bildet mit Eosin in saurem Milieu einen rosagefärbten Niederschlag, der aber bei pH 5-6 in Lsg. geht. Die Drei-Komponenten-Verbindung entsteht in diesem pH-Bereich in Form einer Kolloidlsg., die lange beständig und durchsichtig ist und lediglich bei hohen SE-Konz. und erst nach 24 h gefällt wird. Die farbige Verbindung wird nicht mit Benzol, CHCl_3 , Toluol und Äther extrahiert, sondern an der Phasengrenze gesammelt. Isobutanol extrahiert lediglich Eosin und zersetzt somit den Komplex. Die Komponenten reagieren im Molverhältnis $\text{Me:Phen:Eos} = 1:2:3$; alle SE-Metalle reagieren in gleicher Weise. Der Molarextinktionskoeffizient beträgt $3,1 \cdot 10^4$ bei La und $3,3 \cdot 10^4$ bei Y. Von praktischem Wert wäre das Verfahren bei der Analyse von roten Luminophoren. Der abgeänderte Analysengang ist in der Arbeit ausführlich beschrieben. Gleich wie die SE reagieren auch Cu, Al, Ag, Ga, In, Tl, Sc, Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Bi, Ni, Fe, Th und U(VI), wenn in der Konzentration von 100 µg/ml vorhanden. Ohne Einfluß sind Alkali- und Erdalkalimetalle, Mo, W, V, Se(IV).

Ž. Anal. Chim. 25, 1510-1513 (1970) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Inst. f. allg. u. anorg. Chem., Akad. Wiss. d. Ukrain. SSR, Odessa (UdSSR) B. Tvaroha

Papier-Chromatographie von Seltenerd-Elementen in Oxin- und Chloroform-haltigen Laufmittel-Systemen

H. Nagai und A. Utsunomiya. Verff. trennen ein Gemisch von La, Ce, Nd, Sm, Eu und Tb durch einmalige Entwicklung mit einem Laufmittel, das wie folgt hergestellt wird: Man mischt 100 ml Chloroform, 150 ml Methylcarbinol und 50 ml 0,2 M Essigsäure/0,2 M Natriumacetat-Puffer, pH ~ 4, schüttelt und wartet die Trennung der Schichten ab. Zur unteren Phase gibt man 7,5 g Oxin und verwendet diese Lsg. als Laufmittel. Einige Trennbeispiele sind angegeben.

Japan Analyst 20, 457-460 (1971) (Japanisch, nach engl. Zus. fass. ref.). Dept. Chem., Fac. Sci., Kumamoto Univ., Kurokami-machi, Kumamoto-shi (Japan) W. Czysz

Zur Wirkung aufeinander folgender Komplexbildungen bei der Trennung Seltener Erden durch Papier-elektrophorese

E. Ohyoshi. Die Effektivität der elektrophoretischen Trennung von Lanthan und Cer und von Cer und Praseodym in Gegenwart von Nitrilotriessigsäure wird in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration untersucht. Die drei Metalle bilden mit Nitrilotriessigsäure 1:1- und 1:2-Komplexe. Die auf Papierstreifen

ausgeführten Trennungen werden in einer von E. Ohyoshi früher beschriebenen Versuchsanordnung (Bull. Chem. Soc. Japan 43, 1387, (1970)) vorgenommen. Die Konzentration von Lanthan, Cer und Praseodym beträgt bei allen Versuchen $3 \cdot 10^{-4}$ M. Zur Herstellung des Elektrolyten wird Nitrilotriessigsäure mit unterschiedlichen Mengen Natronlauge gelöst, so daß 10^{-3} bis 10^{-2} M Lösgn. mit pH-Werten zwischen 1,86 und 4,80 entstehen. Die Einstellung von pH-Werten < 2,1 erfolgt mit 0,05 M Salzsäure und 0,05 M Natriumchloridlösg. Für pH-Werte zwischen 2,2 und 3,0 wird ein Biphtalatlösungspuffer und für den pH-Bereich zwischen 3,5 bis 4,8 ein Acetatpuffer benutzt. Die Ionenstärke wird gleichmäßig auf 0,05 eingestellt. - Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Trennfaktor nicht nur vom Unterschied der ersten und der zweiten Bildungskonstanten bestimmt wird, sondern auch vom Quotienten k_1/k_2 abhängt.

Bull. Chem. Soc. Japan 44, 423-426 (1971). Dept. Chem., Fac. Sci., Kumamoto Univ., Kurokamimachi, Kumamoto (Japan) H. Monien

Einfluß der Art des indifferenten Elektrolyten (Leitsalzes) auf das polarographische Verhalten der Seltenen Erden

M. Caude, D. Lelièvre und R. Rosset. Verff. untersuchten die Reduktion von Eu^{3+} , Yb^{3+} und Sm^{3+} an der Hg-Tropfelektrode mit klassischem und Puls-Polarographen. Als Leitsalz wurden KCl, LiCl, NaClO_4 , Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, -bromid, -chlorid, -perchlorat, Tetrabutylammoniumbromid, NH_4Cl , meist in Konz. von 0,1 M verwendet. Als Maximum-Unterdrücker dienten Triton X 100 und Gelatine, die Lanthaniden wurden als Perchlorate eingesetzt, deren Herstellung beschrieben ist. In Tabellen sind die Halbstufenpotentiale für die unterschiedlichen Leitsalze (bei Eu^{3+} und Sm^{3+} je 2), der Einfluß von Kation, Anion und Konz. auf dieselben angegeben. Auch die Auswirkung verschiedener Konz. von Triton und Gelatine auf das Halbstufenpotential und die Veränderung der Hg-Tropfzeit in Abhängigkeit vom angelegten Potential wurde überprüft. Die Arbeit enthält ferner Abbildungen typischer Polarogramme. Als Grenzen für die Empfindlichkeit werden für Eu und Yb 10^{-5} M und für Sm 10^{-4} M (klassische) und Eu 10^{-7} M und Yb $5 \cdot 10^{-7}$ M (Puls-Polarographie) angegeben. Einzelheiten müssen dem Orig. entnommen werden.

Bull. Soc. Chim. France Nr. 12, 4554-4559 (1970). Lab. rehn. chim. anal., CNRS, Ecole Sup. Phys. Chim. Paris (Frankreich) H. Bartels

Photometrische Bestimmung von Seltenen Erdelementen der Yttriumnebangruppe mit Salicylfluoron und 1,10-Phenanthrolin

N. S. Poluektov, M. A. Sandu und R. S. Lauer. Seltene Erdelemente (SE) geben mit Salicylfluoron(A) und 1,10-Phenanthrolin(B) ternäre Komplexe mit $\text{Me:A:B} = 1:2:1$, wobei ein Proton pro A abgespalten und die Koordinationszahl 6 für das Metall erreicht wird. Die Lösgn. färben sich dabei rotviolett bei pH 4-5.

Die Bildung der ternären Komplexe verschiebt sich zu niedrigerem pH der Stabilität proportional. Eine photometrische Bestimmung von Er bzw. Yb in Lanthanoxid wird angegeben. Ausführung. Zur Analysenlösg. (1,5 - 100 $\mu\text{g Me}_2\text{O}_3$) gibt man 0,5 ml $5 \cdot 10^{-1}$ M B in 20% Äthanol, 0,5 ml 0,1% Gelatine-lösg., 2 ml 10^{-3} M A in Äthanol, 1 ml 40% Urotropinlösg. und bringt auf 10 ml. Man mißt nach 20 min bei 550 - 555 nm.

Ž. Anal. Chim. 26, 499-505 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Inst. allg. u. anorg. Chem.; Ukrain. Akad. Wiss., Odessa (UdSSR) L. Sommer

Die Reaktion von Neodym mit dem Bordisulfophenylfluoronkomplex

L. S. Serdjuk, U. F. Goloborod'ko und V. M. Bliznjuk. Von den 2,3,7-Trihydroxy-6-fluoronen ist das 9-(2,4-Disulfophenyl) 2,3,7-trihydroxy-6-fluoron(H_3R) wegen seiner erhöhten Wasserlöslichkeit gut geeignet. Es gibt bei pH 7,7 - 8,3 mit Nd bzw. anderen Lanthaniden einen roten 1:1-Komplex (mit λ_{max} 515 nm, $\epsilon = 35\,200$) gemäß dem Gleichgewicht: $\text{Nd}^{3+} + \text{H}_3\text{R} \rightleftharpoons \text{NdH}_2\text{R}^{2+} + \text{H}^+$. Man benützt vorteilhaft das wenig stabile Borchelat des Reagenses zur Reaktion, das die Bildung von stark gefärbten Reagensanionen verhindert. - Ausführung. Man fügt zur neutralen oder schwach sauren Nd-Lösg. in einem 25 ml Meßkolben etwas NH_4 -acetatpufferlösg. (pH 8,3), 1,5 ml 10^{-3} M R-Lösg., 0,5 ml 0,65 M H_3BO_3 und 1 ml 0,5% frisch angefertigte Gelatine-lösg. und mißt die Extinktion nach Auffüllung bei 540 nm gegen eine Blindlösg.

Ž. Anal. Chim. 26, 506-510 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Univ. Dnepropetrovsk (UdSSR) L. Sommer

Über saure Organodiphosphor-Extraktionsmittel. Teil V. Abhängigkeit der Extraktion von trivalentem Europium von der Dielektrizitätskonstanten der organischen Phase

M. Jamil, P. z. Nedden und G. Duyckaerts. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Extraktion von Eu(III) mit organischen Lösungsmitteln von den physiko-chemischen Eigenschaften der organischen Lösungsmittel werden 3 ml des org. LM und die mit $6,67 \cdot 10^{-3}$ M Di-n-butyläthan-(1,2)-diphosphorsäure versetzte und 1 M (H, Na) ClO_4 enthaltende Eu(III)-Lösg. im Thermostaten 0,5 h bei 25°C geschüttelt. Phasentrennung erfolgt durch Zentrifugieren. Die neutronenaktivierungsanalytische Best. von $^{152,154}\text{Eu}$ erfolgt durch Messung der γ -Aktivität im NaJ(Tl)-Kristall-Szintillationszähler. Drei Faktoren beeinflussen den Verteilungskoeffizienten für Eu(III): 1) die Dielektrizitätskonstante des organischen Lösungsmittels in ungeklärter Weise, 2) die Solvatisierung des Extraktionsmittels und 3) die Solvatisierung des Metallkomplexes; dabei beeinflussen die beiden letzten Faktoren den Koeffizienten in negativer Weise. Es werden 20 organische Lösungsmittel untersucht und die Ergebnisse tabellarisch wiedergegeben.

Anal. Letters 4, 87-93 (1971). Dept. Anal. and Nuclear Chem. Univ. of Liège at Sart Tilman (Belgien)
A. Grünert

Zur Mikrobestimmung des Thoriums

M. Archimbaud und A. Noel. Verff. haben eine Methode zur Bestimmung von Thoriummengen im Bereich von 0,1 ppm entwickelt. - Thorium bildet in stark salpetersaurer Lsg. (6 M) Anionenkomplexe. Diese können mit Hilfe von Anionenaustauschern von Uran, Zirkonium und den Seltenen Erden abgetrennt werden. Die absorbierten Thoriumionen werden mit 0,5 M HNO₃ eluiert. Das Eluat wird mit Perchlorsäure abgeraucht. Man nimmt die eingedampfte Lsg. mit H₂O und HCl (D 1,19) auf. Nach Zugabe von Arsenazo(III)-Lsg. photometriert man die Lsg. bei 660 nm. - In der Arbeit beschreiben Verff. ausführlich die Durchführung der chromatographischen Abtrennung und der photometrischen Bestimmung.

Chim. Anal. (Paris) 53, 161-164 (1971). Cent. de Pierrelatte, Sect. Protection E. M. C., (Frankreich)
P. -H. Herzhoff

Maskierungsmittel in der Metalltitration mit ÄDTA. Teil IV: Thorium-Titration in Gegenwart einiger Metalle

A. C. S. Costa und T. M. Tavares. Zur Vermeidung von Titrationsfehlern bei der chelatometrischen Thoriumbestimmung (0,1 M Th in HNO₃) mit ÄDTA durch zwei- und dreiwertige Kationen wird die Maskierbarkeit von 0,05 M Cu(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Bi(III) durch SH-Gruppen enthaltende Agentien wie Thioglykolsäure, Äthylxanthat, Thioharnstoff und Thiosulfat (0,1 M in H₂O) sowie 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptoäthanol, 2,3-Dimercaptopropanol, Bis-(2-hydroxyäthyl)-dithiocarbamat und Thionalid (0,1 M in Äthanol bzw. Aceton) untersucht. Mit keinem der Maskierungsmittel konnten gleichzeitig alle Metallionenstörungen beseitigt werden. Dimercaptopropanol(BAL) und Bis(2-hydroxyäthyl)dithiocarbamat zeigten die besten Ergebnisse und maskierten außer Ni und Cu alle übrigen Kationen. Die Störung durch Fe(III) konnte mit keinem der untersuchten Maskierungsmittel beseitigt werden.

Anal. Letters 3, 549-561 (1970). Federal Univ. Bahia, Chem. Inst., Salvador, Bahia (Brasilien)

A. Grünert

Elektrochemie von Pu(III) in eutektischen LiCl-KCl-Schmelzen

L. Martinot und G. Duyckaerts. Die Reaktion Pu(III) → Pu(IV) + e⁻ in der eutektischen Schmelze von KCl-LiCl wird chronopotentiometrisch mit einer Pt-Draht-Indicatorelektrode (Ø 1 mm, O = 0,225 cm²) und einer Ag:AgCl-Elektrode [Ag(I)] = 2 · 10⁻³ m. f. (?), als Vergleichselektrode hinsichtlich des Reaktionsverlaufs und der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Pu(III)-Stammlösung (Konzentrationsbereich von 9 · 10⁻⁴ bis 32 · 10⁻⁴ m. f.) wird hergestellt durch

Reduktion von Pu(IV) (als Cs₂PuCl₆) durch Pu_{metall} in LiCl-KCl bei 400°C und Abkühlen der Schmelze in reiner Ar-Atmosphäre. - Ergebnisse: Dem Elektrodenübergang geht keine langsame chemische Reaktion voraus. Die Werte der Enthalpie von Pu(III) fallen mit steigender Temperatur von 11,3 kcal/Mol bei 425°C auf 8,6 kcal/Mol bei 625°C. Der Diffusionskoeffizient beträgt 4,8 ± 0,6 · 10⁶ cm²/sec bei 400°C und steigt auf 27,6 ± 0,5 · 10⁶ cm²/sec bei 650°C. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion Pu(III) → Pu(IV) + e⁻ ist nicht temperaturabhängig und wird in 3 Experimenten zu 5,6 ± 0,6 kcal/Mol bestimmt.

Anal. Letters 4, 1-11 (1971). Labor. Nucl. Chem., 2, rue A. Stévant, 4000 Liège (Belgien) A. Grünert

Extraktionstrennung der Elemente der Aluminium-nebengruppe mit Hilfe von 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin

N. Š. Zung und F. G. Žarovskij. In der Arbeit wird die Extraktion von Al, Ga, Tl(III), In, Th(IV), U(VI) und Fe(III) mit 5 · 10⁻³ M CHCl₃-Lsg. des Reagenses (DBH) in Abhängigkeit vom pH untersucht. Unter Verwendung derselben Arbeitsweise unterliegt der Untersuchung auch die pH-Abhängigkeit der Extraktion von In, Ga, Tl(III) und Al mit 5 · 10⁻³ M DBH-Lsg. in Amyl- und Butylacetat sowie die der Extraktion von In, Ga, Tl(III), Al und Tl(I) mit der DBH-Lsg. in Äthylacetat. Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt (Ausbeuten in %/pH-Kurven). Die pH-Werte werden mit HNO₃ oder HCl, Ammoniumacetat und NaOH eingestellt. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß Th bei pH 3, Uran bei pH 6 und Tl(III) bei pH 3,0-3,5 oder 9,0 praktisch zu 100% durch eine einmalige Extraktion mit der DBH/CHCl₃-Lsg. (bei gleichen Phasenvolumina) ausgeschüttelt werden; man kann bei pH 3 Tl von Al trennen, wobei der Trennungskoeffizient (S_{Tl}/Al = R_{Tl}/R_{Al}) 3,3 beträgt. Analog beträgt der Trennungskoeffizient S_U/Th 5 bei pH 6. Mit der DBH/CHCl₃-Lsg. erreicht man bei pH 3 auch die Trennung des Tl oder Th von Fe (S_{Tl}/Fe = S_{Th}/Fe = 8). Mit der Reagenslsg. in Amylacetat kann man bei pH 2 die Trennung des In von Al vornehmen. Unter Verwendung der Butylacetatlsg. wird In von Ga und Al bei pH 2 getrennt (S_{In}/Ga = 4,2; S_{In}/Al = 10,6), sowie In, Ga und Al von Tl(III) bei pH 6,5. Äthylacetat besitzt das größte Trennvermögen als Extraktionsmittel. Z. B. bei pH 0,5 kann man Tl(III) von In, Ga und Al trennen, denn Tl(III) wird dabei zu 95% extrahiert, gar nicht aber die anderen genannten Elemente. Zur Trennung des In von Ga oder Tl ist der pH-Wert von 2 geeignet (S_{In}/Ga = 4,9; S_{In}/Al = 1,9). Bei pH 3 werden 95% Ga, aber lediglich 17% Al extrahiert. Tl(I) wird nicht im pH-Intervall 1-6 extrahiert, womit eine Möglichkeit zu dessen Trennung von Tl(III), In, Ga und Al gegeben ist. Die angeführten Ergebnisse können zu extraktionsphotometrischen Bestimmungen herangezogen werden.

Ukrain. Chim. Ž. 36, 1159-1162 (1970) (Russisch). Ševčenko staatl. Univ., Kiev (UdSSR) B. Tvaroha

Über die Mitfällung von Gallium mit Silbersulfid

N. A. Rudnev, A. M. Tuzova und G. I. Malofeeva. Kolloides Ag_2S der Korngröße $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ cm in gesättigter H_2S -Lösung vom pH 2 sorbiert Ga; die Sorption wird durch Bildung von $\text{Ag}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ erklärt. Ag_2S -Sol mit 1 mg Ag wurde zur Mitfällung von 10^{-6} mg Ga verwendet, dabei wurde 92-100%ige Sorption festgestellt.

Ž. Anal. Chim. 26, 886-889 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Inst. Geo- u. Anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR) M. Bartušek

Bestimmung von 1, 10-Phenanthrolin, 2, 2'-Dipyridyl und Gallium in Komplexverbindungen

F. Ja. Kul'ba, A. P. Žarkov und V. L. Stoljarov. In Komplexverbindungen aus GaCl_3 , GaBr_3 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_3$ und 1, 10-Phenanthrolin oder 2, 2'-Dipyridyl kann Ga durch Behandeln mit überschüssigem ÄDTE und Titrieren des Überschusses mit Bleinitrat bei pH 8 in Gegenwart von Eriochromschwarz T oder in Acetatpuffer (pH 5, 5) in Gegenwart von Xylenolorange bestimmt werden. 1, 10-Phenanthrolin und 2, 2'-Dipyridyl werden bei pH 13 in 0, 3%iger NaF-Lösung (zur Maskierung des Ga) bei 265 nm, bzw. 281 nm photometrisch bestimmt.

Ž. Anal. Chim. 26, 827-829 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Pädag. Inst. "A. I. Gerzen", Leningrad (UdSSR) W. Schmidt, Timisoara

Adsorption von Thallium(I) an Eisenhydroxid aus Natriumnitratlösungen

M. Bočvarova, Do Kim Chung und V. A. Chalkin. Die Sorption von Tl(I) an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wächst mit zunehmendem pH, steigender Konz. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und mit abnehmender Konz. von Nitrat in der Lösung. Der Log. des Tl-Verteilungskoeffizienten zwischen Lösung und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Phase hängt linear vom pH ab. Tl^+ verdrängt H^+ -Ionen der OH-Gruppen vom schwach sauren $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Beim basischen $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ist so ein Vorgang viel schwieriger und daher auch die Sorption von Tl an $\text{Nd}(\text{OH})_3$ sehr klein.

Ž. Anal. Chim. 26, 890-893 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Vereinigt. Inst. Kernforschung, Dubna (UdSSR) M. Bartušek

Über die komplexometrische Bestimmung des Thalliums(III) bei Verwendung von Eisen(III)-salicylat als Metallindikator

D. K. Rastogi, A. K. Srivastava und B. R. Agrawal. Verff. haben eine Methode zur Bestimmung von Makro- und Mikromengen von Thallium(III) durch Titration mit 0, 05 M ÄDTA-Lösung und Eisen(III)-salicylat als Metallindikator entwickelt. Man stellt den pH-Wert der zu untersuchenden Lösung auf einen pH-Bereich von 2 bis 3 ein. Im Äquivalenzpunkt verschwindet der violette Farbton der Lösung. Die Bestimmung wird nicht durch die Gegenwart von zahlreichen Kationen, wie Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II),

Mn(II), Zn(II) und durch die Anwesenheit von dreiwertigen Kationen, wie Al(III) und Cr(III) gestört. Dagegen machen Verff. darauf aufmerksam, daß Hg(II), Bi(III) und die Mehrzahl der zwei- und mehrwertigen farbigen Kationen die Bestimmung stark stören. - In der Veröffentlichung wird die Herstellung der erforderlichen Reagentien und die Durchführung der Bestimmung eingehend beschrieben.

Chim. Anal. (Paris) 53, 293-295 (1971). Dép. Chim., Meerut College, Meerut (Indien) P. -H. Herzhoff

Antipyrin-Derivate als Reagentien für amperometrische Titration von Heteropolyverbindungen. Mitt. 1. Germaniumbestimmung

S. V. Lugovoi und Z. Z. Odud. Verff. untersuchten Bedingungen für die amperometrische Titration von Germanium als Molybdatogermaniumsäure mit den Antipyrinderivaten (Diantipyrilmethan DAM, Diantipyrilmethylmethan und Diantipyrilphenylmethan) an einer rotierenden Pt-Mikrodiskelektrode. In 0, 2 - 1, 5 N H_2SO_4 wird die Molybdatogermaniumsäure mit einem 1200fachen $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -Überschuß innerhalb von 5 min (ohne Erwärmung) gebildet. Vor der Titration muß die H_2SO_4 -Konz. auf 4 N erhöht werden, um das überschüssige Molybdat zu maskieren. Die Titration mit DAM wird bei + 1, 4 V (gegen Hg_2J_2 -Bezugselektrode) ausgeführt. Im Äquivalenzpunkt ist das molare Verhältnis DAM:Ge = 3:1. Mengen bis zu 0, 05 µg Ge/ml lassen sich gut bestimmen. Die Niederschlagsbildung erfolgt sofort. P in 20fachem Überschuß und Si im Verhältnis 1:1 zu Ge stören nicht, As wird mittitriert. 100 µg Ge können mit einem rel. Fehler bis zu 5% bestimmt werden.

Ž. Anal. Chim. 26, 993-995 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Inst. Bergbau u. Metallurgie, Magnitogorsk (UdSSR) J. Šenkýř

Lumineszenzmethode zur Bestimmung ultrakleiner Bleimengen

A. M. Gurvič, A. P. Nikofova und M. I. Tombak. Die gelbe Photolumineszenz von gefälltem Zinksulfid wird durch Bleispuren verursacht. Die Lumineszenz hängt wesentlich von vorhandenen Anionen ab und steigt in der Reihe $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$. So gibt man zur untersuchten Lösung Zinkionen zu, am besten in Form des Acetates, fällt unvollständig ZnS mit H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder fügt der Lösung gefälltes, nicht lumineszierendes ZnS zu. 5 - 10%ige Zinkacetatlösung wird vorher an einer Kolonne mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (20:1) von Schwermetallen befreit. Nichtlumineszierendes ZnS wird aus analog vorbehandelter 10 - 12%iger ZnSO_4 -Lösung mit H_2S gefällt, gewaschen und bei 105 - 120°C getrocknet. - Nachweis kleiner Pb^{2+} -Mengen. Die untersuchte Lösung versetzt man mit gleichem Volumen 5%iger Zinkacetatlösung. Einen Tr. davon trägt man auf eine dünne ZnS-Schicht ($\sim 50 \text{ mg/cm}^2$) auf und trocknet. Das Erscheinen der besonders auf dunklem Untergrund gut wahrnehmbaren Lumineszenz gestattet $5 \cdot 10^{-11}$ g Pb bei einer Verdünnung von $1:10^9$ nachzuweisen. - Halbquantitative Bleibestimmung. 2 ml zu untersuchende Lösung versetzt

man mit 2 ml 10%iger Zinkacetatlösung und 0,04 g nichtlumineszierendem ZnS. Nach einem sorgfältigen Umrühren, dessen Intensität und Dauer streng einzuhalten ist, ermittelt man die Photolumineszenz der Suspension mit Hilfe eines Fluorimeters. Unter Zuhilfenahme der Eichkurve kann man 10^{-6} - 10^{-4} g Pb^{2+} /ml semiquant. bestimmen.

Ž. Anal. Chim. 25, 1529-1532 (1970) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Röntgenradiolog. wiss. Forschungsinst., Moskau (UdSSR) B. Tvaroha

Extraktion von Titan mit einer Chloroformlösung von Dibutylphosphat

I. V. Pjatnickij, L. M. Gluščenko und V. K. Gerasina. Die Extraktion nimmt zunächst mit zunehmendem pH-Wert (H_2SO_4) zu, erreicht ihr Maximum bei pH 1 und nimmt weiter ab (wahrscheinlich infolge Hydrolyse). Die Einführung von Wein- oder Citronensäure beseitigt zwar die Hydrolyse, begünstigt aber nicht die Extraktion (offensichtlich Tarnungsphänomene). Die praktisch vollständige Extraktion erzielt man bereits bei der Konz. des Reagens (HDBP) von 0,03 M. Titan wird als $\text{Ti}(\text{DBP})_4$ extrahiert. HDBP in CHCl_3 extrahiert nicht aus saurem Medium die Peroxidkomplexe von Ti, man kann im Gegenteil in CHCl_3 als $\text{Ti}(\text{DBP})_4$ gelöstes Ti mit salpeter- oder schwefelsauren (pH 1) H_2O_2 -Lösung praktisch vollständig in die wäßrige Phase überführen. Die Behandlung der $\text{Ti}(\text{DBP})_4$ -Lösung in CHCl_3 mit einer wäßr. H_2O_2 -Lösung löst jedoch unmittelbar die gelbe Verfärbung der org. Phase aus; die gelbe Färbung bleibt wenigstens 24 h unverändert. Zur quant. Umwandlung von $\text{Ti}(\text{DBP})_4$ in die Peroxidverbindung ist in der wäßr. Phase eine H_2O_2 -Konz. von 4-5 N erforderlich. In der Komplexverbindung sind Ti und H_2O_2 im Molverhältnis 1:1 vertreten. Es kann noch nicht entschieden werden, ob $\text{TiO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{DBP})_2$ oder $\text{TiO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2(\text{DBP})_2 \cdot 2\text{HDBP}$ bei der Reaktion in der org. Phase gebildet wird. Der molare Extinktionskoeffizient des Peroxidkomplexes in CHCl_3 beträgt 700 bei 395 nm. Auf Grund der Untersuchung ist ein extraktionsphotometrisches Verfahren zur Titanbestimmung ausgearbeitet worden.

Ukrain. Chim. Ž. 36, 830-835 (1970) (Russisch). Ševčenko staatl. Univ., Kiev (UdSSR) B. Tvaroha

Polarographische Bestimmung von Titan in unterphosphoriger Säure als Trägerelektrolyt

H. Asaoka. Bei der Untersuchung wurde festgestellt, daß Titan in diesem Medium eine gut ausgeprägte, diffusionskontrollierte Stufe ergibt, deren Halbstufenpotential - 0,27 V gegen GKE beträgt, $i_d/C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1,43$ bei 25°C in 1,2 M unterphosphoriger Säure. Die Kurve $\log(i/i_d - i)$ gegen Volt ist linear, die Neigung deutet auf eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion. Weiterhin besteht Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Konz. im Bereich von $2,2 \cdot 10^{-3}$ ~ $3,7 \cdot 10^{-4}$ M, wobei als Standardabweichungen 1,77% bei einer Konz. von $0,75 \cdot 10^{-3}$ M und 3,79% bei $0,75 \cdot 10^{-4}$ M ermittelt wurden. Sb(III) und Mo(VI) stören; die Störung durch Fe und Cu läßt

sich leicht durch Kochen der Lösung mit Salzsäure und Kaliumthiocyanat eliminieren. Deshalb eignet sich die Methode besonders zur Best. von Ti in Gegenwart größerer Mengen Fe und Cu.

Japan Analyst 20, 487-489 (1971) (Japanisch, nach engl. Zus. fass. ref.). Dept. Commodities, Fac. Commerce, Hitotsubashi Univ., Kunitachi-shi, Tokyo (Japan) W. Czyst

Anwendung von N-Cinnamoylphenylhydroxylamin in der analytischen Chemie. Mitt. I. Fällung von Titan und seine Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom

E. A. Ostroumov und V. A. Kulumbegašvili. N-Cinnamoylphenylhydroxylamin (L) fällt Titan quantitativ aus 50 - 60°C warmen Lösung, die mindestens 4 N an HCl oder 10 N an H_2SO_4 sind. Die Zusammensetzung des orangefarbenen Niederschlags entspricht der Formel $\text{TiOL}_2 \cdot \text{HCl}$, beim Waschen des Niederschlags mit Wasser wird dieser gelb und seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel TiOL_2 . Beim Fällern aus salzsauren Lösung (10 mg TiO_2 in 100-ml) muß das Reagens in einem zweifachen, beim Fällern aus schwefelsauren Lösung in einem dreifachen Überschuß angewendet werden. Fe(III) wird mit Ti teilweise mitgefällt, Fe(II) in schwefelsauren Lösung stört die Best. nicht. Al und Cr werden unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen nicht gefällt.

Ž. Anal. Chim. 26, 91-97 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Oceanol. Inst. "Širšov" Akad. Wiss. UdSSR, Moskva u. Staatsuniv. Tbilisi (UdSSR) M. Pribyl

Untersuchung der Komplexbildung des Zirkons mit einigen organischen Reagentien

O. A. Tataev und V. K. Gusseinov. Als selektive Komplexbildner zur Best. von Zr werden Glycinkresolrot, Glycynthymolblau und vor allem 9-Salicylfluoron und p-Dimethylaminophenylfluoron aus der Gruppe der 2,3,7-Trihydroxyfluorone empfohlen. Die untersuchten Verbindungen bilden mit Zr in schwach (Triphenylmethane) oder stark (Trihydroxyfluorone) saurem Medium genügend stabile 1:2-Komplexe, die photometrisch bestimmt werden können. Für Glycinkresolrot sind pH 5,5 und Wellenlänge 540 nm (molarer Extinktionskoeffizient des Zr-Komplexes 11.200), für Glycynthymolblau pH 5,0 und 540 nm (9.000), für Salicylfluoron pH 1,0 und 490 nm (38.000) und für p-Dimethylaminophenylfluoron pH 1,5 und 490 nm (13.000) die günstigsten Meßbedingungen. Mit Salicylfluoron konnten 0,5% Zr in einer Al/Mg-Legierung (die noch Be und In enthält), mit p-Dimethylaminophenylfluoron 7% Zr in Legierungszusätzen mit genügender Genauigkeit bestimmt werden (mittl. Fehler unter 2,5%).

Ž. Anal. Chim. 26, 829-833 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Staatsuniv. von Dagestan "W. I. Lenin", Mahatsch-Kala (UdSSR) W. Schmidt, Timisoara

Über die Reaktion von Hafniumionen mit Trihydroxyfluoron

O. V. Mandžgaladze und V. A. Nazarenko. Hf(IV) bildet bei pH 1 - 3 orangefarbene elektroneutrale 1:2-Komplexe mit 2, 3, 7-Trihydroxyfluoron: 9-Phenyl-(I) und 9(2-Hydroxyphenyl)-2, 3, 7-trihydroxy-6-fluoron (II). Diese Verbindungen sind schlecht löslich in Wasser, ihre Lösgr. in 40%igem Alkohol mit Zugabe von 0,08% Gelatine bleiben klar. Bei pH >4 bilden sich himbeerrote Komplexe, die auch in 70%igem Alkohol unlöslich sind. - Photometrische Bestimmung: Das Lambert-Beersche Gesetz ist gültig für $4 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ M Hf(IV) bei 510 nm in 5 cm-Küvetten. Die Lösgr. enthält Puffer vom pH 1,85 (Glycin + HClO₄), $2,6 \cdot 10^{-4}$ M II (10^{-3} M alkoholische II-Lösgr. mit 0,06 M HClO₄ wird zugegeben) und 0,08% Gelatine. Die Hf-Komplexe zeigen $\epsilon_{520} = 28.600$ für I und $\epsilon_{510} = 26.900$ für II. Für die freien Reagentien wurden $\epsilon_{520} = 2.450$ bzw. $\epsilon_{510} = 1.550$ gefunden.

Ž. Anal. Chim. 26, 833-835 (1971) (Russisch, mit engl. Zus. fass.). Univ. Tbilisi und Inst. Allg. u. Anorg. Chem., Akad. Wiss., Ukrain. SSR, Laboratorium Odessa (UdSSR) M. Bartušek

IV. Spezielle Anwendungsgebiete1. Produkte aus Industrie und LandwirtschaftGas-chromatographische Bestimmung von Distickstoffmonoxid in der Luft unter Verwendung einer Molekularsieb 5 Å-Falle

M. D. LaHue, H. D. Axelrod und J. P. Lodge, jr. Zur Best. von N₂O wird die Luftprobe, wie von Bock und Schütz (Z. Anal. Chem. 237, 321 (1968)) beschrieben, an Molekularsieb 5 Å aufgefangen, dann aber nicht durch Erhitzen auf 300°C im Vakuum entfernt, sondern durch Überleiten eines mit H₂O gesättigten He-Stromes. Das freigesetzte N₂O wird an einer in einem Trockeneis/Isopropanol-Bad befindlichen Silicagelsäule aufgefangen, von der es bei 150°C wieder abgegeben wird. Die gas-chromatographische Best. erfolgt anschließend an Porapak Q (80-100 mesh) in einer 3,6 m x 0,6 mm-Stahlsäule. Die Analyse von 5 synthetischen Proben mit 284 ppb ergab einen Wert von 285 ppb mit einer Standardabweichung von ± 5 ppb.

Anal. Chem. 43, 1113-1115 (1971). Dept. Chem., Univ. of Ky., Lexington, Ky. (USA) B. Seifert

Gas-chromatographische Bestimmung von Stickstoffoxiden in Luft

A. Lawson und H. G. McAdie. NO und NO₂ müssen getrennt bestimmt werden. Für die Bestimmung von NO wird entweder Silica-Gel (28-200 mesh, 25°C, 16 ml N₂/min, ECD-Detektor) oder Molekularsieb (5 Å, 35°C, 50 ml N₂/min) benutzt. NO₂ wird dabei irreversibel adsorbiert. Um dieses zu erfassen, verwendet man 10% SF 96 auf Fluoropak 80 (25°C, 4 ml

N₂/min). Es lassen sich noch 100 ppm NO oder NO₂ bestimmen.

J. Chromatog. Sci. 8, 731-734 (1970). Ontario Res. Found., Sheridan Park, Ohio (Kanada) H. Rüssel

Selektive Messung von Ozon mit einem registrierenden Gerät

H. -J. Crecelius, P. Dopfer und W. Forwerg. Unter Verwendung eines Mikrometers kann photometrisch mit einer chemischen Hilfsreaktion Ozon in Luft gemessen werden. Als Reaktionslösg. dient N, N, N', N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin (TMP), welchem H₂O₂ zugesetzt wird, um den störenden Einfluß des Schwefeldioxids auszuschalten (50 mg TMP, 10 g Citronensäure und 3 ml H₂O₂ 30%ig in 1 l dest. Wasser gelöst). Die Probeluft wird in zwei getrennten Strömen durch zwei Reaktionswendeln gesaugt, in denen sich die Reaktionslösg. mit den Oxydantien umsetzt. In den einen der beiden Luftströme schaltet man ein mit Naturkautschuk gefülltes Selektivfilter oder man dosiert etwa 100 ppm trans-2-Buten zu, welches mit Ozon reagiert. Die aus den Reaktionswendeln ausfließenden Lösgr. werden getrennt den beiden Zellen der Meßküvette zugeführt und die Extinktionsdifferenz beider Reaktionslösgr. gemessen. Zu beachten ist, daß die Menge der Reaktionsflüssigkeit je 22 ml $\pm 0,2$ ml je Stunde, die Gasdurchsätze je rund 40 l $\pm 1\%$ je Stunde betragen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens liegt im Bereich 0,2 ppm Ozon, der Meßfehler beträgt $\pm 5\%$ des Endausschlages. Temperaturschwankungen vergrößern den Meßfehler beträchtlich. Chlor beeinflusst die Messung.

Staub 31, 14-16 (1971). Farbwerke Hoechst, Frankfurt-Höchst E. Dewald

Gas-chromatographische Bestimmung reaktiver, schwefelhaltiger Gase in Luft mit "parts-per-billion"-Gehalten

R. K. Stevens, J. D. Mulik, A. E. O'Keeffe und K. J. Krost. Es wird eine gas-chromatographische Apparatur beschrieben, mit der der Gehalt von SO₂, H₂S, CH₃SH und (CH₃)₂S in der Luft bei Mengen bis hinab zu 0,002 ppm automatisch bestimmt werden kann. Die Best. erfolgt unter Verwendung einer Teflonsäule, die mit Teflonpulver (Haloport-F; 40-60 mesh) gefüllt wird und durch die man mit einer Flußgeschwindigkeit von 20 ml/h ein Gemisch von 50 ml Aceton, 12 g Polyphenyläther und 500 mg H₃PO₄ leitet. Die Säule wird anschließend getrocknet (Durchleiten von N₂) und 6 h lang bei 140°C und 50 ml N₂/min konditioniert. Zum Nachweis der getrennten Verbindungen wird ein flammenphotometrischer Detektor verwendet. S-Verbindungen mit drei oder mehr C-Atomen werden durch Vorschalten einer Säule mit Polyphenyläther auf Teflonpulver abgetrennt.

Anal. Chem. 43, 827-831 (1971). Air Pollut. Control Office, Raleigh, N. C. (USA) B. Seifert