

von 0,2–0,7 V werden durch Eintauchen einer Tropfenelektrode bei konstanter Temperatur ( $25,00 \pm 0,02^\circ \text{C}$ ) erhalten. Als Bezugs- und Referenzelektrode sowohl für die Elektrolyse als auch für die Polarographie wird die niederohmige Silber-Silberchlorid-Elektrode von L. MERTES und S. A. MOROS<sup>3</sup> benutzt. Es wird mit einem Potential von  $-1,50 \text{ V}$  (gegen gesätt. Kalomelektrode) elektrolysiert. Dabei wird einerseits das durch Luftoxydation gebildete  $\text{Mn}^{\text{III}}$  völlig zu  $\text{Mn}^{\text{II}}$  reduziert, andererseits aber noch kein metallisches Mangan (bis  $-1,65 \text{ V}$ ) abgeschieden. Es ist vorteilhaft, das Polarogramm unmittelbar nach der Elektrolyse (von höchstens 45 min Dauer) aufzunehmen, um Störungen durch Spuren Eisen aus dem Trägerelektrolyt (durch allmähliche Reaktion des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit Spuren Sauerstoff) zu vermeiden. Es besteht Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom der anodischen Manganstufe und der Mangankonzentration. Der Mangan(II)-diffusionsstrom spricht sehr empfindlich auf Änderungen der Konzentration des Trägerelektrolyten an. Sie muß deshalb innerhalb höchstens  $\pm 5\%$  konstant sein. Störungen durch  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$  und  $\text{V}^{\text{IV}}$  werden durch Oxydation bei der Vorbereitung der Proben (Lösen von etwa 0,5 g Probe in Perchlorsäure-Salpetersäure) eliminiert. Molybdän, Nickel und Wolfram haben keinen Einfluß. Durch die Elektrolyse bei  $-1,50 \text{ V}$  werden entfernt: Wismut, Cadmium, Kupfer, Blei, Tellur und Thallium. Zur Abscheidung von Kobalt und Zink arbeitet man besser bei  $-1,65 \text{ V}$ . Chrom geht dabei in  $\text{Cr}^{\text{III}}$  über, ebenso Eisen in  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und Cer in  $\text{Ce}^{\text{III}}$ .  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hat ein Halbstufenpotential von  $-1,00 \text{ V}$ . Ist das Verhältnis Eisen zu Mangan sehr groß, ist es erforderlich, den größten Teil des gebildeten Eisens(II) durch erneute Elektrolyse bei  $-0,80 \text{ V}$  wieder zu oxydieren. Nach einer solchen aufeinanderfolgenden Elektrolyse bei  $-1,50$  und  $-0,80 \text{ V}$  bleibt  $\text{Ce}^{\text{III}}$  das einzige Störelement. Die Ausschaltung dieser Störung (Elektrolyse bei  $-0,44 \text{ V}$  und nochmaliges Polarogramm) wird beschrieben; sie gelingt, wenn das Verhältnis Cer zu Mangan nicht extrem groß ist. Man bestimmt den Diffusionsstrom bei  $-0,36 \text{ V}$  (willkürlich gewählt) mittels einer beschriebenen, modifizierten Linearextrapolation und erhält daraus den Mangangehalt. Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr gut.

<sup>1</sup> Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 57–65 (1960). Dep. Chem., Polytechnic Inst. Brooklyn, N. Y. (USA). — <sup>2</sup> Collect. czechoslov. chem. Commun., **11**, 233 (1939). — <sup>3</sup> Analyt. Chemistry **31**, 23 (1959); vgl. diese Z. **172**, 45 (1960).

E. BANKMANN

**Eisen.** Eine spezifische Tüpfelprobe für Eisen, die auf der Bildung eines intensiv violett gefärbten Chelates von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit *Phenyl- $\alpha$ -pyridylketoxim* beruht, beschreiben K. L. MALLIK und B. SEN<sup>1</sup>. Als Reagens dient eine 1%ige Lösung von Phenyl- $\alpha$ -pyridylketoxim in 95%igem Äthanol. Bei einem mehr als 10fachen Überschuß stören Kupfer und Kobalt den Nachweis, ebenfalls stört Cyanid. Am besten wird das Kupfer vor der Bestimmung als Kupfer(I)-jodid oder Kupfer(I)-thiocyanat ausgefällt oder mit Natriumhydrogensulfid zum Metall reduziert. Wenn kein Reduktionsmittel zugesetzt wird, kann das Verfahren auch zum Nachweis von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in Gegenwart von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  verwendet werden. Die Nachweisgrenze ist  $0,05 \mu\text{g}$ , die Verdünnungsgrenze  $1:10^6$ . — *Ausführung.* a) Man fügt zu 1 Tr. der Testlösung einige Kristalle Ascorbinsäure, Hydroxylaminhydrochlorid oder Natriumhydrogensulfid und danach 2 Tr. Reagenslösung und macht die Probe durch 2 Tr. 0,5 m Natriumcarbonatlösung oder 2 Tr. 6 n Ammoniak alkalisch; bei Anwesenheit von Eisen zeigt sich Violettfärbung. Oder b), man gibt zu 1 Tr. der Testlösung auf einem Whatman-Filtrierpapier Nr. 40 1 Tr. 10%ige Ascorbinsäure und 2 Tr. Reagenslösung und hält das Papier über eine Ammoniakflasche.

<sup>1</sup> Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 225–226 (1960). Coates Chem. Lab. Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

*Eisen(II)-derivate von pyridylsubstituierten s-Triazinen* stellen H. DIEHL, E. B. BUCHANAN jr. und G. F. SMITH<sup>1</sup> her und prüfen ihre *Brauchbarkeit für eine colorimetrische Bestimmung des Eisens*. Die Farbintensität der Eisenkomplexe wächst mit der Anzahl der Pyridylgruppen. Die Monopyridylderivate haben meist ein Molverhältnis von Ligand: Fe = 3:1, die Di- und Tripyridylsubstitutionsprodukte von 2:1. Die dritte Pyridylgruppe ist nicht mehr an das Eisen gebunden, sondern kann andere Reaktionen eingehen. Von den untersuchten Verbindungen wird vor allem das leicht darstellbare 2,4,6-Tri-(2'-pyridyl)-1,3,5-triazin für die colorimetrische Eisenbestimmung empfohlen. Der molare Extinktionskoeffizient der violetten Eisenverbindung beträgt bei 594 nm 22600. Das Beersche Gesetz gilt über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Auch Tris(4'-äthyl-2'-pyridyl)-1,3,5-triazin und Tris(4'-phenyl-2'-pyridyl)-1,3,5-triazinsubstitutionsprodukte sind empfindliche Reagentien für Eisen.

<sup>1</sup> Analyt. Chemistry **32**, 1117–1119 (1960). Univ. Ames, Iowa und Univ. Urbana, Ill. (USA). G. DENK

**Bestimmung von Nickel und Kobalt.** J. E. ALLAN<sup>1</sup> untersucht mittels *Atomabsorption*<sup>2</sup> die Spektren von Nickel und Kobalt und findet als intensivste Absorptionslinien für Nickel die Linie 2320,0 Å ( $\alpha^3F_4 - \gamma^3G_5^o$ ), für Kobalt die Linie 2407,2 Å ( $\alpha^4F_{4/2} - \gamma^4G_{5/2}^o$ ). Während die Nickel-Absorptionslinie 2320,0 Å die 15fache Empfindlichkeit der Nickel-Emissionslinie 3415 Å zeigt, ist die Kobalt-Absorptionslinie 2407,2 Å etwa 50mal stärker als die entsprechende Kobalt-Emissionslinie bei 3527 Å. Die Nachweisempfindlichkeit für die genannten Elemente entsprechen den früher gefundenen Werten für Eisen (2483,3 Å) und Mangan (2794,8 Å)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Nature (London) **187**, 1110 (1960). Rukuhia Soil Res. Stat., Private Bag, Hamilton (Neu-Seeland). — <sup>2</sup> WALSH, A.: Spectrochim. Acta **7**, 108 (1955). —

<sup>3</sup> ALLAN, J. E.: Spectrochim. Acta **15**, 800 (1959); vgl. diese Z. **177**, 145 (1960).

F. AULINGER

*Die Absorptionsspektren von Nickel- und Kobaltsalzen im nahen Infrarot* werden von M. MAMIYA<sup>1</sup> im Hinblick auf analytische Anwendungsmöglichkeiten gemessen. Die Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionskoeffizienten in wäßriger Lösung sind für Nickelchlorid 1,185  $\mu$  und 5,7, für Nickelnitrat 1,175  $\mu$  und 5,69, für Nickelsulfat 1,125  $\mu$  und 5,67 und für Nickelperchlorat 1,185  $\mu$  und 5,70. Für die entsprechenden Kobaltsalze ergeben sich in derselben Reihenfolge die Werte 1,250  $\mu$  und 3,62, 1,270  $\mu$  und 3,59, 1,285  $\mu$  und 3,58 und 1,280  $\mu$  und 3,61. Das Beersche Gesetz ist, wie am Beispiel von Nickelperchlorat (1,160  $\mu$ ) und Kobaltchlorid (1,250  $\mu$ ) angegeben ist, von 1–10 g Metall je Liter erfüllt. Daraus ergeben sich quantitative photometrische Bestimmungsmöglichkeiten für höhere Konzentrationen dieser beiden Elemente, da ein großer Teil anderer Kationen in diesem Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der angegebenen Salze von 0,9–1,4  $\mu$  und eine Eichgerade für Nickelperchlorat und Kobaltchlorid.

<sup>1</sup> Jap. Analyst **9**, 609–612 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Government Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo (Japan). H. SPECKER

**Die photometrische Palladiumbestimmung mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol**<sup>1</sup> läßt sich nach Untersuchungen von A. J. RADFORD<sup>2</sup> empfindlicher gestalten, wenn man die Absorption im UV-Bereich (Quecksilberlampe mit Woods Glasfilter; 365 nm) bestimmt. Der Zusatz von Alkohol<sup>1</sup> kann dann unterbleiben; Salpetersäure darf jedoch nicht anwesend sein. Die Konzentration an Salzsäure