

den Ergebnissen chemischer Verfahren an. Die Eichkurve für Kupfer wird durch zugesetztes Blei nicht verändert.

David¹⁰) stellte fest, daß in einer an Acetylen bis zur beginnenden Gelbfärbung übersättigten Flamme auch Molybdän (ab 0,5 ppm) über die Linie 3132 Å bestimmt ist. Da diese Empfindlichkeit zur Spurenanalyse in Pflanzen nicht ausreicht, schlägt er das Verfahren zur Analyse von mit Spurenelementen versetzten Mischdüngern (45 g/Tonne) sowie von rostfreien Stählen vor.

Die Linie 4607 Å erlaubt nach David¹⁰) Strontium-Bestimmungen ab 0,05 ppm. Wegen der starken Störungen durch die in Pflanzenmaterialien zu erwartenden Neben-Elemente wird zur Auswertung das Zutestungs-Extrapolationsverfahren (Zugabe verschiedener Mengen Strontium zur Probenlösung und lineare Extrapolation auf die zuwaagenfreie Lösung) vorgeschlagen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse und Erfahrungen bei der Anwendung der Absorptions-Flammenphotometrie lassen den Schluß zu, daß das Verfahren als eine wichtige Bereicherung der instrumentellen Analyse anzusehen ist, deren Bewährung auf zahlreichen Gebieten der praktischen Analyse mit Sicherheit erwartet werden kann. Mit der Emissions-Flammenphotometrie hat das Verfahren die rasche Herstellung der Analysenlösung unter Verzicht auf langwierige Trennverfahren gemein, ebenso die rasche und einfache Messung und Auswertung, insbesondere bei Serienanalysen. Als Vorteil gegenüber der Emissions-Flammenphotometrie ist die im allgemeinen wesentlich geringere Anfälligkeit gegen Störungen durch Nachbarelemente und damit vereinfachte Herstellung der Eichkurven festzustellen, wenn sich auch nicht in allen Fällen die anfangs gehegten Erwartungen bestätigt haben. Bei einzelnen Elementen, wie Magnesium und Zink, sind die Vorteile der Absorption gegenüber der Emission besonders auffallend.

Bezüglich der Breite der Anwendung ist zu erwarten, daß die Zahl der bestimmmbaren Elemente u. a. durch Vermehrung der im Handel befindlichen individuellen Hohlkathodenlampen noch zunehmen wird.

Bedeutet die Selektivität des Verfahrens durch die Einstrahlung individueller Frequenzen einerseits einen beträchtlichen Vorteil für die Bestimmung der einzelnen Metalle, so ist andererseits damit der Nachteil verbunden, daß die Bestimmung jedes Elementes eine eigene genau montierte und strom-stabilisierte Lampe erfordert, Simultananalysen daher zur Zeit noch erschwert sind. Es besteht die Hoffnung, daß kombinierte Hohlkathodenlampen geschaffen werden können, wie sie z. B. derzeit zur aufeinanderfolgenden Bestimmung von Kupfer und Zink vorliegen. Grundsätzlich können wohl schon jetzt bei erhöhtem apparativem Aufwand mehrere Elemente gleichzeitig in einer Flamme gemessen werden, wenn man für jedes Element einen eigenen, radial durch eine runde Flamme gehenden Lichtweg mit getrennten Lichtquellen, Monochromatoren und Detektoren vorsieht.

Eine weitere Beschleunigung von Serien-Analysen wäre dann gegeben, wenn es gelänge, an Stelle von Lösungen unmittelbar feste Proben als Pulver oder Pasten in die Flamme reproduzierbar einzuführen, wofür im Bereich der Emissions-Flammenphotometrie und Spektralanalyse bereits Vorschläge bekannt sind.

Schon jetzt bietet sich die Möglichkeit kontinuierlicher Absorptionsanalysen an, mit welchen die Konzentrationen durchfließender Lösungen registrierend gemessen und eventuell sogar geregelt werden können. Bei der Emissions-Flammenphotometrie ist dies bereits realisiert¹⁹).

Eingegangen am 14. November 1960 [A 127]

¹⁹) R. Herrmann u. C. Th. J. Alkemade: Flammenphotometrie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl. 1960, S. 152.

Zuschriften

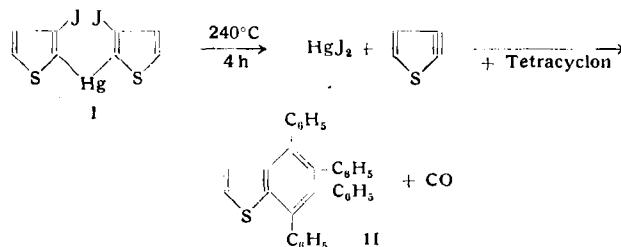
Über das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydrothiophen

Von Prof. Dr. G. WITTIG und cand. chem. V. WAHL¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bis-[3-jod-thienyl-(2)]-quecksilber (I) lieferte beim Erhitzen in Gegenwart von Tetracyclon neben wiedergewonnenem Tetracyclon 50 % Quecksilber-(II)-jodid und 9 % 4,5,6,7-Tetraphenylthionaphthen (II), F_p (korrig.) 206 °C. Die Struktur von II stützt sich auf Analyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie die große Ähnlichkeit der Verbindung mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin (F_p (korrig.) 204–205 °C) im Schmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum.

Das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydrothiophen nach folgendem Schema dürfte damit wahrscheinlich sein:



Die Photolyse von I wird untersucht.

Eingegangen am 26. Juni 1961 [Z 105]

¹⁾ Vgl. G. Wittig und H. F. Ebel, Angew. Chem. 72, 564 [1960].

Über neue Cyano-Komplexe des vier- und einwertigen Technetiums

Von Prof. Dr. W. HERR und Dipl.-Chem. K. SCHWOCHAU

Institut für Kernchemie der Universität Köln*)
und Kernforschungsanlage Jülich

Über anorganische Komplexe des Technetiums sind bisher nur relativ wenige Informationen bekannt geworden^{1,2)}.

Durch Auflösen von $^{99}\text{TeO}_2$ -Hydrat in wässriger Alkalienyans-Lösung konnten wir einen Cyano-technetat(IV)-Komplex erhalten. Zur Isolierung und Reinigung eignete sich die Abscheidung des in dunkelbraunen Nadeln und niedrigsymmetrischem Gitter kristallisierenden Thallium(I)-Salzes.

Das Absorptionsspektrum des Komplexes wurde im sichtbaren, UV- und IR-Bereich aufgenommen. Der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$ wurde zu $4,5 \cdot 10^4 [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}]$ bestimmt. Das Lambert-Beersche Gesetz erweist sich innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches als nahezu gültig. Unter Einwirkung von Luftsauerstoff findet bei Zimmertemperatur nur langsam Oxydation zu TeO_4^{2-} statt.

Auf Grund der radiometrischen Analyse des Te-Gehaltes, der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und der gravimetrischen Bestimmung des Tl schreiben wir der Verbindung die Formel $\text{Ti}_3[\text{Te}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$ zu.

Rhenium bildet unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen bei Zutritt von Luftsauerstoff das Komplexion $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ mit fünfwertigem Zentralatom³⁾. Technetium verhält sich hier also unterschiedlich.

Durch Reduktion von TeO_4^{2-} oder $[\text{Te}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ mit Natrium- oder Kaliumamalgam in Gegenwart von CN^- -Ionen gelang es, einen Cyano-technetat(I)-Komplex darzustellen. Zur Isolierung