

transportieren. Dazu wurde ein Gemisch von 5 % MnS und 95 % Mn mit einer dünnen Schicht von Sodglas (als Membran) überzogen und im Vakuum mehrere Tage lang mit einer FeS-FeO-Mischung auf ca. 1125 °C erhitzt. Dabei trat Schwefel durch die Membran in die FeS-FeO-Schmelze (zum höheren Schwefel-Potential), während Sauerstoff in umgekehrter Richtung (zum niedrigeren Sauerstoff-Potential) wanderte. Die Summe der beiden Konzentrationen (S und O) in beiden Systemen blieb konstant. Enthält das in der Membran eingeschlossene Mn etwas MnO und die äußere FeS-FeO-Schmelze nur wenig Sauerstoff, so erfolgt der Transport in umgekehrter Richtung. Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß solche Verdrängungsreaktionen mit einem nur geringfügigen Abfall der freien Energie des Systems ablaufen können.

Bestimmung von SO₃-Aktivitäten in geschmolzenen Salzen

H. Flood und N. C. Boye, Trondheim (Norwegen)

Durch EMK-Messungen mit der Kette SO_{2(gas)} / Pt / geschmolzenes Salz / Pt, O_{2(gas)} wurde die freie Energie der Reaktion K₂SO_{4(fest)} + SO_{2(gas)} + 1/2 O_{2(gas)} → K₂S₂O_{7(fest)} bei 680-950 °C bestimmt: $\Delta G = -54 + 47 \cdot 10^{-3} T$ (± 1 kcal). Aus analogen Messungen am System ZnO(fest) + SO_{2(gas)} + 1/2 O_{2(gas)} → ZnSO_{4(fest)} bei ca. 800 °C lassen sich die Bildungswärme von ZnSO₄ bei 298 K zu $\Delta H_f = -235$ kcal/Mol und die Normalentropie zu $S^0 = -25$ cl/Mol berechnen.

Zustandsdiagramme binärer Systeme mit PuCl₃

J. A. Leary, K. W. R. Johnson und R. Benz, Los Alamos, N. M. (USA)

Mittels Differentialthermoanalyse und optischer Methoden wurden die Systeme von PuCl₃ mit LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂ untersucht. Die Zustandsdiagramme von PuCl₃ mit LiCl, NaCl, MgCl₂ und CaCl₂ enthalten einfache Eutektika ohne Verbindungsbindung. In den übrigen Systemen treten folgende Verbindungen auf: K₂PuCl₅ (Fp 610 °C, inkongruent), K₃PuCl₆ (Fp 685 °C, kongruent); RbPu₂Cl₇ (584 °C, inkongr.), polymorphe Umwandlung bei 374 °C), Rb₂PuCl₅ (560 °C, inkongr.), Rb₃PuCl₆ (774 °C, kongr.); CsPu₂Cl₇ (616 °C, kongr.), Cs₃PuCl₆ (825 °C, kongr.); Sr₃PuCl₆ (629 °C, inkongr.); Ba₃PuCl₉ (759 °C, inkongr.).

C. Analytische Chemie

1. Analyse von Metallen und Mineralien

Bestimmung von Sauerstoff in Zink, Cadmium und Magnesium durch Schmelzen unter Inertgas

B. D. Holt, Argonne, Ill. (USA)

Die üblichen Methoden zur Sauerstoff-Bestimmung, wie Schmelzen im Vakuum oder unter Inertgas, können für niedrig siedende Metalle nicht benutzt werden. Diese Metalle destillieren aus dem Graphittiegel an die kühleren Wände der Reaktionskammer, bevor die Temperatur genügend gesteigert werden kann, um die Oxyde für die nachfolgende Messung zu CO zu reduzieren. Bei der Vakuumsschmelze verursacht außerdem das frisch kondensierte Metall Fehler, da es als CO-Getter wirkt. Bei beiden Methoden kann das Metaldestillat den Energieübergang von der Induktionsheizspule zum Graphittiegel beeinflussen und dann infolge Überhitzung die Wände des Quarzreaktionsrohres angreifen.

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, das verdampfte Metall aus dem System zu entfernen, bevor der Oxyd-Rückstand zu CO reduziert wird. Die Methode wurde angewandt auf die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Sauerstoff in Zink, Cadmium und Magnesium. Für jedes Metall sind kleine Abwandlungen der analytischen Arbeits-technik erforderlich. Die Gesamtzeit für eine Analyse beträgt ungefähr 1 h.

Anwendung der hängenden Quecksilber-Tropfelektrode zur Bestimmung von Anionen, die schwer lösliche Hg-Verbindungen bilden

W. Kemula, Warschau

Die Polarographie mit der hängenden Quecksilber-Tropfelektrode (anodische Amalgamvoltammetrie) ist um mehr als drei Zehnerpotenzen empfindlicher als die konventionelle Polarographie. Die anodische Amalgamvoltammetrie läßt sich auch auf Anionen anwenden, die mit Quecksilber schwer lösliche Verbindungen bilden, z.B. Chloride, Bromide und Jodide. Mit guter Genauigkeit können Halogenid-Ionen auch in Gegenwart anderer Ionen bis zu 10⁻⁷ m bestimmt werden. Jodid und Bromid geben gut getrennt Strommaxima, so daß beide nebeneinander gemessen werden können. Die Bestimmung von Chlorid neben Bromid und Jodid gelingt noch nicht.

Oberflächenaktive Stoffe beeinflussen die kathodische Abscheidung und die anodische Wiederauflösung. Es treten mit wenigen Ausnahmen die bekannten Veränderungen der Strommaxima auf, wie sie auch bei der konventionellen Polarographie beobachtet werden.

Thermo-derivatographische Untersuchungen im Bereich der analytischen Chemie

L. Erdey und F. Paulik, Budapest

Es wurde eine thermoanalytische Methode beschrieben, die es erlaubt, die thermische Gewichtsänderung, den Gang der Gewichtsänderung und der Enthalpieänderung (mit der Zeit) sowie die Temperatur der festen oder geschmolzenen Substanzen in einer Probe gleichzeitig nebeneinander zu bestimmen. Die Methode gestattet eine bessere Beurteilung der Zusammensetzung und der Kristallstruktur der Probe als bisherige Verfahren. Sie liefert ferner Informationen über thermische Reaktionen in der Probe. Das Verfahren wurde bisher mit gutem Erfolg zur Untersuchung thermischer Änderungen in schwerlöslichen Substanzen, die für analytische Fällungsreaktionen benutzt werden, angewandt. Weiter hat sich die Methode bewährt bei der Untersuchung der mineralischen Zusammensetzung von Tonen (unter besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Aluminiumoxyd) sowie von Gesteinen und Erzen; der hydraulischen Eigenschaften von Baumaterialien; der thermischen Zersetzung von Brennstoffen; der Bestimmung der Feuchtigkeit in pharmazeutischen Produkten und Lebensmitteln; für die Untersuchung von Hochtemperatur-Reaktionen und hitzeempfindlichen Katalysatoren im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität sowie für die Untersuchung des thermischen Verhaltens von Kunststoffen.

Neuere Ergebnisse der Spektrochemischen Spurenanalyse in Mineralien und Metallen

V. A. Fassel, Ames (USA)

Besondere Fortschritte in der spektrochemischen Spurenanalyse konnten durch genau gesteuerte Entladungsbedingungen in inerten Gasen und mit zeitaufgelösten Funkenspektren erreicht werden. Bei der Anregung in inerten Gasen können in Metallen und nichtmetallischen Proben Verunreinigungen noch bis zu 10⁻⁷ % bestimmt werden. Die Bestimmung von Gasen in Metallen beruht nach einem neuen

Verfahren auf der Extraktion der gasförmigen Elemente im Gleichstrombogen in Argon-Atmosphäre und nachfolgender Anregung der Emissionsspektren in der gleichen Entladung. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit gasförmiger Elemente (N_2 , O_2 , H_2) wurden die Bedingungen für rasche und vollständige Extraktion und die intensivere Anregung der Linien unter vermindertem Argon-Druck untersucht. Die Nachweisgrenzen liegen danach bei ppb-Gehalten. Da auch die quantitative Extraktion des Sauerstoffs möglich ist und andere Partner die Intensitätsverhältnisse nicht beeinflussen, ist zur Bestimmung des Sauerstoffs in vielen Metallen nur eine einzige Eichkurve notwendig. Diese Eichkurve läßt sich für Sauerstoff aus Kupferoxyd-Graphit-Mischungen und für Stickstoff durch Verwendung von Stickstoff-Argon-Mischungen aufstellen. Weiterhin wurde über die flammenspektrometrische Bestimmung der Seltenen Erden berichtet. Die beobachteten überraschend starken Emissionsbanden werden vorläufig den Oxydbanden der Seltenen Erden zugeordnet.

Bestimmung von Nachweisgrenzen für Spuren in der spektrochemischen Analyse

H. Kaiser, Dortmund

Die entscheidenden Güteziffern für den Vergleich verschiedener Analysenverfahren zur Spurenanalyse chemischer Elemente sind die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze. Für die Nachweisgrenze ist es notwendig, 1. die Standardabweichung des Untergrundes zu bestimmen und 2. die Eichkurve aufzustellen. Weiterhin muß man eine statistische Sicherheit für den Nachweis des betreffenden Elementes festlegen. Die den Nachweis eines Elementes begrenzende Standardabweichung des Untergrundes läßt sich nicht mehr verringern, wenn sie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse nur durch die Statistik des Impulszählens bedingt ist, bei der Analyse mit Spektralphotometern nur durch die Zählstatistik der Primärelektronen der Sekundärelektronenvervielfacher. Die Bestimmungsgrenze für eine vorgegebene Analysengenauigkeit bei kleinen Konzentrationen läßt sich bei einem photoelektrischen Analysenverfahren aus der Standardabweichung des Untergrundes berechnen, wenn ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Intensitätsmeßwerten und ihren zugehörigen Standardabweichungen besteht.

Selektive Extraktion anorganischer Kationen mit organischen Lösungsmitteln

H. Specker, Dortmund

Als Anreicherungsverfahren in der Spurenanalyse haben sich Lösungsmittelextraktionen sehr bewährt [1]. Für die Spurenanalyse benötigt man selektive Verteilungssysteme. Neue Möglichkeiten ergeben sich in der fraktionierten Extraktion von Jodiden mit Ketonen. Quecksilber, Wismut, Cadmium, Indium und Zink können bei sukzessiver Zugabe von Jodid nacheinander aus wässriger Lösung extrahiert werden. Eine sterische Beeinflussung bei der Lösungsmittelextraktion zeigt die Trennung des Thoriums von Uran mit Äthylidencyclohexanon. Nach neunstufiger Verteilung wird bei gleichen Ausgangsmengen eine Uranfraktion erhalten, die weniger als 10⁻⁶ % Thorium enthält.

Neue Reaktionen und Reagentien für die photometrische Bestimmung von Spurenelementen

F. Umland und K. U. Meckenstock, Hannover

Untersuchungen über die Solvatbildung von Chelaten aus zweiwertigen Metallen und zweizähnigen chelatbildenden Reagentien ergaben, daß meistens die polare Komponente

[1] H. Specker, Angew. Chem. 71, 492 (1959).

eines Lösungsmittelgemisches als Komplexligand in einem oktaedrischen Komplex des Metalls fungiert. Die bestbekannten Beispiele sind die Dihydrate der Metall(II)-8-hydroxychinolate. Durch Veränderung der polaren Liganden wurden neue Substanzen hergestellt, die z. T. von analytischem Interesse sind, z. B. das Zinkdioxinat mit je einem Molekül Butylamin und Wasser oder Alkohol als Komplexliganden. Dieses fluoresziert viel stärker und ist besser extrahierbar als der entsprechende Cadmium-Komplex. In anderen Fällen fungiert unter dem Einfluß eines Amins ein drittes Molekül des Chelatbildners als Komplexligand, z. B. unter Bildung von Alkylammonium-Trioxinato-metallaten (II). In diesen Fällen wird aber durch Ausweitung der Extraktionsmöglichkeiten die Selektivität für ein einzelnes Element verringert. Eine hohe Selektivität erreicht man mit Reagentien, bei denen durch Mannich-Reaktion sperrige polare Gruppen in die 7-Stellung des Oxins eingeführt werden. Infolge sterischer Hinderung bilden diese Reagentien nur noch 1:2-Komplexe, die nur im Falle zweiwertiger Metalle und im Falle des fünfwertigen Vanadins mit Chloroform extrahierbar sind. Die polare Gruppe der Seitenkette fungiert wahrscheinlich nur bei den sehr stabilen Komplexen, z. B. von Hg, als Komplexligand. Schwächere Komplexe enthalten zwei Wasser- oder Ammoniak-Moleküle. Bei Einhaltung bestimmter pH-Bereiche und Verwendung geeigneter Tarnreagentien ermöglichen die in 7-Stellung substituierten Oxin-Derivate die selektive Extraktion von V, Cu, Pb und Mg, wobei besonders die Magnesium-Bestimmung interessant ist.

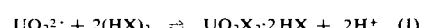
Der Einfluß polarer Bestandteile des Lösungsmittels auf die Extraktion wurde weiter am Beispiel des von E. Bayer hergestellten Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) an der selektiven Extraktion des Ca bei Gegenwart von Hexanol und der Trennung und spezifischen Bestimmung von Cu und U demonstriert: Während das Cu-Chelat bei Gegenwart von Alkohol leicht extrahierbar ist, wird die Extrahierbarkeit des UO_2 -Chelates durch die Anwesenheit des Alkohols nicht wesentlich beeinflußt, weil in diesem Falle wegen der beiden O-Atome der UO_2 -Gruppe Alkohole nicht als Komplexliganden fungieren.

2. Analyse seltener Metalle

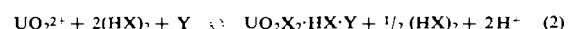
Synergismus bei der Lösungsmittelextraktion von Uran(VI) mit ionischen und nicht ionischen Phosphoryl-Derivaten

J. Kennedy, Harwell (England)

Dialkylphosphate $(RO)_2POOH$ (abgekürzt HX) sind in inerten Lösungsmitteln, wie CCl_4 , bei Konzentrationen $\sim 0,1$ m dimer. Uran(VI) läßt sich mit solchen Verbindungen aus schwach sauren wässrigen Lösungen extrahieren (Gl. 1).



Die Extraktionskoeffizienten für nicht ionische Phosphoryl-Derivate des Typs A_3PO (abgekürzt Y; A = Alkyl- oder Alkoxy) sind um wenigstens zwei Zehnerpotenzen kleiner als die für HX. Dagegen sind die Extraktionskoeffizienten für Kombinationen aus Y und HX oft beträchtlich größer als die für HX allein. IR-Messungen an den im System U(VI)/($C_4H_9O_2POOH/(C_8H_{17})_3PO$ auftretenden Uran-Verbindungen zeigen, daß die Extraktion des Urans mit Kombinationen aus HX und Y nach den folgenden Gleichungen beschrieben werden kann:



Der Komplex $UO_2X_2 \cdot HX \cdot Y$ ist nach Ausweis des IR-Spektrums in Lösung wahrscheinlich ein Oxoniumsalz von Y.