

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 SO<sub>3</sub>-Aktivitäten in geschmolzenen Salzen

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

Durch EMK-Messungen mit der Kette SO<sub>2(gas)</sub>, Pt/geschmolzenes Salz/Pt, O<sub>2(gas)</sub> wurde die freie Energie der Reaktion K<sub>2</sub>SO<sub>4(fest)</sub> + SO<sub>2(gas)</sub> + 1/2 O<sub>2(gas)</sub> → K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7(fest)</sub> bei 680–950 °C bestimmt: ΔG = -54 + 47·10<sup>-3</sup>T (± 1 kcal). Aus analogen Messungen am System ZnO(fest) + SO<sub>2(gas)</sub> + 1/2 O<sub>2(gas)</sub> → ZnSO<sub>4(fest)</sub> bei ca. 800 °C lassen sich die Bildungswärme von ZnSO<sub>4</sub> bei 298 K zu ΔH<sub>f</sub> = -235 kcal/Mol und die Normalentropie zu S° = 25 cl/Mol berechnen.

### Zustandsdiagramme binärer Systeme mit PuCl<sub>3</sub>

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

Mittels Differentialthermoanalyse und optischer Methoden wurden die Systeme von PuCl<sub>3</sub> mit LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> untersucht. Die Zustandsdiagramme von PuCl<sub>3</sub> mit LiCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> enthalten einfache Eutektika ohne Verbindungsbindung. In den übrigen Systemen treten folgende Verbindungen auf: K<sub>2</sub>PuCl<sub>5</sub> (Fp 610 °C, inkongruent), K<sub>3</sub>PuCl<sub>6</sub> (Fp 685 °C, kongruent); RbPu<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (584 °C, inkongr.), polymorphe Umwandlung bei 374 °C), Rb<sub>2</sub>PuCl<sub>5</sub> (560 °C, inkongr.), Rb<sub>3</sub>PuCl<sub>6</sub> (774 °C, kongr.); CsPu<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (616 °C, kongr.), Cs<sub>3</sub>PuCl<sub>6</sub> (825 °C, kongr.); Sr<sub>3</sub>PuCl<sub>7</sub> (629 °C, inkongr.); Ba<sub>3</sub>PuCl<sub>9</sub> (759 °C, inkongr.).

## C. Analytische Chemie

### I. 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 Graphitiegel 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 Graphitiegel 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 Arbeitstechnik 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<sup>-7</sup> 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<sup>-7</sup> % bestimmt werden. Die Bestimmung von Gasen in Metallen beruht nach einem neuen