

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<sup>-6</sup> % 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.

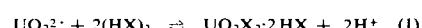
Der Einfluß polarer Bestandteile des Lösungsmittels auf die Extraktion wurde weiter am Beispiel des von *E. Bayer* hergestellten Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) an der selektiven Extraktion des Ca bei Gegenwart von Hexanol und der Trennung und spezifischen Bestimmung von Cu und U demonstriert: Während das 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.