violett zu, versetzt mit Ammoniak bis zur Blaufärbung, kocht noch 2 min, läßt 15 min heiß stehen, filtriert, wäscht mit heißer 1%iger Ammoniumbenzoatlösung, die mit Salzsäure bis zur Orangefärbung von Kresolrot versetzt wurde, glüht und wägt als ZrO_2 . Das Verfahren eignet sich unmittelbar zur Trennung von Cu. In Gegenwart von Thioglykolsäure kann es zur Trennung von Fe, Ce, Sn, Al, U, Cr dienen.

Thorium wird ähnlich wie Titan bei Gegenwart von 3 ml 90%iger Thioglykolsäure, aber bei pH 2,0, (Gelbfärbung von Kresolrot) gefällt. Man wägt als ThO_2 . Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Trennung des Thoriums von Fe, Ce, Y und anderen seltenen Erden.

Wismut fällt bei pH 2,5—7,0, der Niederschlag kann aber nicht in eine brauchbare Wägungsform übergeführt werden. *Cerium* fällt mit Benzoat nur unvollständig aus.

A. EICHLER.

Über die Anwendung organischer Komplexbildner zur Trennung und Bestimmung von Metallen mit Hilfe von Ausschüttelungsreaktionen gibt E. ABRAHAMCIK¹ einen ausführlichen Überblick an Hand von 44 Literaturhinweisen. Es werden die Ausschüttelungsverfahren mit Dithizon, Na-Diäthylthiocarbamat, Dimethylglyoxim, Oxin, Cupferron und anderen organischen Reagenzien behandelt. Die Verfahren bieten für zwei Anwendungsgebiete besondere Vorteile. Man kann einmal kleine Spuren durch Ausschütteln anreichern („extraktive Anreicherung“) und dadurch die Nachweisgrenze bis zu sehr kleinen Gehalten erweitern (bis 10^{-9} g pro Gramm Probe). Dies ermöglicht z. B. die Altersbestimmung von Mineralien und Gesteinen mit sehr kleinen Beimengungen an U, Th und Pb. Das zweite Anwendungsgebiet betrifft die Abtrennung der störenden Hauptmengen, ehe man an die Bestimmung der Spurenelemente herangeht. Dieses Verfahren ist der Abscheidung der Hauptbestandteile durch Fällung bei weitem überlegen, weil bei diesem die Spurenelemente oft zum großen Teil mit ausgefällt werden und der Bestimmung entgehen.

A. KURTENACKER.

Über Methoden zur Abscheidung von analysenreinen Niederschlägen in der Gewichtsanalyse berichtet V. N. NJEGOVAN² in einer Zusammenfassung seiner früheren Arbeiten über die Fällung von Bariumsulfat, Magnesiumammoniumphosphat und Mangan(II)-ammoniumphosphat³.

A. KURTENACKER.

Der Messung der Wasserstoffionen-Konzentration mit Hilfe von Bromphenolblau hat man, wie D. J. STOCK und C. W. DAVIES⁴ ableiten, die Beziehung

$$\text{pf}_2[\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+] + 2 \{ \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) - 0,2 I \}$$

zugrunde zu legen. Hierin bedeutet f_2 den Aktivitätskoeffizienten des zweifach geladenen Indicatoranions und I die Ionenstärke. An zwei Beispielen zeigen die Autoren, daß bei Gleichheit der Farbtintensität die Zahlenwerte für $\text{pf}_2[\text{H}^+]$ tatsächlich gleich sind, wogegen bei Anwendung der sonst häufig gebrauchten Definition des pH -Wertes, nämlich $\text{pH} = -\log f_1[\text{H}^+]$, sich Unterschiede in den pH -Werten ergeben (f_1 ist ein Mittelwert des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen). Die Verfasser bestimmen mit Hilfe von Bromphenolblau die Wasserstoffionen-Konzentration in Natriumhydromalonatlösungen, denen Chloride zweiwertiger Metalle

¹ Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 104 (1951).

² Analytica Chimica Acta **5**, 55 (1951).

³ Vgl. V. N. NJEGOVAN u. Mitarb.: Diese Z. **73**, 271 (1928); **74**, 191 (1928); **82**, 154, 425 (1930); **89**, 112 (1932); **93**, 353 (1933); **108**, 33 (1937); **117**, 109 (1939); **131**, 187 (1950).

⁴ J. chem. Soc. (London) **1949**, 1371.