

Polarographische Jodidbestimmung in Schmelzen. Zwischen 270 und 390° C gelang es R. M. NOVIK und JU. S. LIALIKOV¹, in Schmelzen von KNO₃ und NaNO₃ Polarogramme des Jodidions zu erhalten, die aus zwei Halbwellen bestehen, deren erste der Oxydation des Jods entspricht und deren Höhe dem Jodgehalt proportional ist. Bei der Ausführung wurden Pt-Elektroden, deren Potential auf Glaselektroden bezogen werden konnte, verwendet. Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstromes betrug 1,5⁰/₀° C, und die Höhe des Diffusionsstromes wies eine lineare Abhängigkeit von der Jodkonzentration auf. Gleichzeitig wurde auch die Möglichkeit einer amperometrischen Titration von J⁻ mit AgNO₃ und K₂Cr₂O₇ in Schmelzen untersucht und festgestellt, daß das Verfahren zufriedenstellende Werte liefert. In Gegenwart von Cd oder Pb treten auch in der Schmelze die Jodokomplexe dieser Metalle auf. Benutzt man beim polarographischen sowie amperometrischen Verfahren an Stelle der Alkalinitrate Alkalichloride als Grundelektrolyt, muß die Temperatur der Schmelze zwischen 700 und 750° C liegen.

¹ Ž. anal. Chim. **13**, 691—694 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatsuniv. Kišinev. O. GAUTSCH

Über die polarographische Bestimmung des Jodations in flüssigem Ammoniumnitrat-Ammoniakat (Diverssche Flüssigkeit) berichten W. HUBICKI und J. MATYSIK¹. In Fortsetzung der früheren Messungen² wird damit bewiesen, daß sich auch Anionen in dieser Lösung quantitativ bestimmen lassen. — Die Eichlösungen (2—56 mg/l) werden durch Abmessen wäßriger Kaliumjodatlösung (1 mg/ml), Eindampfen und Entwässern bei 110° C, und Auffüllen mit Diversscher Flüssigkeit bei 0° C hergestellt. Polarographiert wird ebenfalls bei 0° C in verschlossenem Gefäß an der Tropfelektrode ($t = 1,5$ sec, 5,03 mg je Tropfen) gegen das Bodenquecksilber. Das Halbstufenpotential liegt bei -0,75 V, die Höhe der gut ausgebildeten Stufe ist der Konzentration linear proportional. Gestützt auf die Thalliumstufe wird die Elektronigkeit der Reaktion von Jodationen zu 5,13 erhalten. — Auch das JO₂-Ion liefert eine Stufe mit einem um nur 0,04 V verschiedenen Halbstufenpotential.

¹ Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA **11**, 39—45 (1956). Univ. Lublin (Polen). — ² HUBICKI, W., u. J. MATYSIK: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Sect. AA **9**, 1 u. 71 (1954); vgl. diese Z. **157**, 446 (1957). — HUBICKI, W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Sect. AA **10**, 43 (1957); vgl. diese Z. **162**, 53 (1958). K. CRUSE

Bestimmung von Jodat- und Perjodationen nebeneinander. L. SZEKERES¹ beschreibt in Zusammenhang mit früheren Mitteilungen² ein Verfahren, das auf der Reduktion von Perjodat mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung und jodometrischem Messen des entstandenen Jodats beruht. — *Ausführung.* Die Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat alkalisiert und mit Wasserstoffperoxyd am Wasserbad bis zum vollständigen Zersetzen des letzten erwärmt. In der erhaltenen Lösung wird mit Natriumthiosulfatlösung nach Ansäuern und Zugabe von Kaliumjodid das gesamte Jodat bestimmt. In einem zweiten Lösungsanteil wird Jodat nach Zugabe von Kaliumjodid und Säure ebenfalls mit Natriumthiosulfatlösung gemessen. Die Differenz der beiden Titrationsen entspricht dem *Perjodatgehalt*.

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 273—275 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.), Agrarwiss. Univ., Budapest (Ungarn). — ² SZEKERES, L., Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 249 (1954); vgl. diese Z. **147**, 141 (1955). — L. SZEKERES, E. KARDOS und M. RÁDY: diese Z. **160**, 401 (1957). J. PLANK

Zur Bestimmung von Arsenat-, Jodat-, Perjodat- und Bromationen gibt L. SZEKERES¹ folgendes *Verfahren* an: Ein Lösungsanteil wird mit Schwefelsäure auf etwa 0,5 n angesäuert, Kaliumjodid zugegeben und das durch *Jodat*, *Perjodat*

und Bromat freigesetzte Jod mit Natriumthiosulfatlösung gemessen. Arsenat scheidet unter diesen Verhältnissen nur eine vernachlässigbare Menge Jod aus. Ein zweiter Lösungsanteil wird mit Natriumhydrogencarbonat alkalisiert und mit Wasserstoffperoxyd am Wasserbad bis zum vollständigen Zersetzen des letzten erwärmt. Nach Zugabe von Kaliumjodid und Schwefelsäure und Titration mit Natriumthiosulfatlösung ergibt sich als Differenz der ersten und zweiten Titration die *Perjodatmenge*. Ein dritter Lösungsanteil wird mit Schwefelsäure angesäuert und festes Kaliumbromid zugegeben. *Bromat* wird zu Brom und *Perjodat* zu Jodat reduziert. Das dabei freigesetzte Brom wird nach Neutralisation mit Natronlauge und Alkalisieren mit Natriumhydrogencarbonat gebunden und das gebildete Hypobromit mit Wasserstoffperoxyd oder Carbamid zersetzt. Nach Ansäuern der mit Kaliumjodid versetzten Lösung wird mit Natriumthiosulfatlösung das aus Perjodat gebildete und das ursprüngliche Jodat gemessen und da die Menge der ersteren bereits bekannt ist, ergibt die Differenz die Jodatmenge. Im vierten Lösungsanteil wird die *Arsenatmenge* bestimmt. Durch Zugabe von festem Kaliumbromid und 4%iger Kaliumjodidlösung werden die Halogenate zu Halogeniden reduziert bzw. Jod freigesetzt. Dieses wird mittels Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd zu Jodid reduziert, nachher wird die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, festes Kaliumjodid zugegeben und nach 15 min das durch Arsenat freigesetzte Jod mit Natriumthiosulfatlösung gemessen. — In ähnlicher Weise können, ebenfalls in vier Lösungsanteilen, *Jodat*-, *Perjodat*-, *Bromat*- und *Chromationen* bestimmt werden. In diesem Fall werden im ersten Lösungsanteil alle vier Ionen jodometrisch gemessen, im zweiten wie oben Perjodat bestimmt, im dritten Jodat, Perjodat und Chromat gemeinsam gemessen und im vierten die vier Ionen reduziert, die Chrom(III)-ionen in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und nach Ansäuern Chromat jodometrisch bestimmt.

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 230—232 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Agrarwiss. Univ., Budapest (Ungarn). J. PLANK

Eisen zur Bestimmung von metallischem Eisen in Gegenwart von Eisen(II)- und Eisen(III)-oxyd löst I. T. TARANENKO¹ das metallische Eisen in Eisen(III)-chloridlösung und titriert dann den Eisen(III)-überschuß jodometrisch. Eisen(II)- und Eisen(III)-oxyd stören dabei nicht. — *Analysengang*. 0,1—0,5 g des feingepulverten Materials werden in einem 100—150 ml Erlenmeyer-Kolben mit 25—50 ml 5%iger FeCl₃-Lösung und 25 ml dest. Wasser versetzt und 15—20 min bei aufgesetztem Luftkühler gekocht. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur nimmt man von der überstehenden Lösung 25 ml in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben ab. Man spült die Pipette mit 25—50 ml dest. Wasser aus, gibt zur Lösung 20—15 ml farblose 10%ige Kaliumjodidlösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Analog verfährt man mit einer Blindprobe. Eine Bestimmung dauert etwa 1 Std, die Resultate stimmen mit den nach der Methode von CHRISTENSEN erhaltenen Zahlen gut überein. Die Analysendauer bei diesem Verfahren beträgt aber 25 Std.

¹ Zavodskaja Laborat. **24**, 1184—1185 (1958) [Russisch]. Zentrallabor. Industrie. K. HERTZOG

Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Eisen(III) beschreiben F. BERMEJO MARTINEZ und R. REY MENDOZA¹. *1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure* reagiert mit Eisen(III)-ionen unter Bildung eines bei 400 m μ absorbierenden Chelatkomplexes. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 30—250 μ g Fe^{III}/ml erfüllt. Es stören Co^{II}-, Ni^{II}-, Mn^{II} und in besonders starkem Maße Cu^{II}-Ionen. — *Ausführung*. Die zu untersuchende Lösung mit 30—250 μ g Fe^{III} wird mit 3 ml einer 5%igen Lösung des Dinatriumsalzes des Reagenses versetzt. Der p_H-Wert wird