

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

durch tropfenweise Zugabe von 2 m Natronlauge auf p_H 4 eingestellt. Das Volumen wird auf 25 ml aufgefüllt und die Absorption bei 400 $m\mu$ gegen Wasser gemessen.

¹ Chemist-Analyst **47**, 94—95 (1958). Univ. Santiago de Compostela (Spanien).

H. ZIMMER

Hexacyanoferrat(III). Ein von F. LUCENA-CONDE und I. SÁNCHEZ BELLIDO¹ beschriebenes maßanalytisches Bestimmungsverfahren beruht darauf, daß Quecksilber(I)-perchlorat in Gegenwart von Thiocyanat Hexacyanoferrat(III) zum zweiwertigen Zustand reduziert. Das entstehende Quecksilber(II) bildet mit Thiocyanat einen starken löslichen Komplex und verhindert so die störende Fällung von Quecksilber(II)-hexacyanoferrat(II). Der Endpunkt der Bestimmung wird potentiometrisch erfaßt. Die Bestimmung gelingt im p_H -Bereich 3—7 und bei einer Thiocyanatkonzentration von mindestens 1 m. Eine störende Nebenreaktion von Thiocyanat mit Hexacyanoferrat(III) wird durch das Mischen der Komponenten unmittelbar vor der Bestimmung verhindert. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung, mit etwa 0,4—3 mÄqu. Hexacyanoferrat(III), wird mit 5 ml Essigsäure versetzt. Nach dem Verdünnen der Lösung auf 100 ml werden 5 ml 5 n Essigsäure und 20 ml 5 n Kaliumthiocyanatlösung zugesetzt. Bei einer Temperatur unter 20°C wird mit 0,1 n Quecksilber(I)-perchloratlösung titriert. Der Endpunkt der Bestimmung ist an einem deutlichen Potentialsprung zu erkennen. Beleganalysen zeigen, daß die Genauigkeit der Bestimmung $\pm 0,26\%$ beträgt.

¹ Talanta (London) **1**, 305—309 (1958). Univ. Salamanca (Spanien).

H. ZIMMER

R. S. SAXENA und C. S. BHATNAGAR¹ weisen auf die vorzügliche Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der *potentiometrischen Titration von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit Silbernitrat* hin, die in beiden Richtungen experimentell geprüft wird. Als Indicatorelektrode dient eine versilberte Platindrahtnetzelektrode, die gegen eine gesättigte Kalomelektrode geschaltet wird. Gesättigte Kaliumnitratlösung dient als Brückenlösung. Die Potentialeinstellung erfolgt in gerührter Lösung sehr schnell, der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt ist sehr ausgeprägt und symmetrisch. Zugaben von 20% Äthanol und von 1 g Ammoniumnitrat zu 20 ml sind ohne Einfluß auf das Ergebnis.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 402—405 (1958). Gov. College, Kota, Rajasthan (Indien).

K. CRUSE

Über den Nachweis und die colorimetrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(III)-ion berichten F. BUSCARÓNS und J. ARTIGAS¹. *o-Dianisidin* ergibt in saurer Lösung mit Hexacyanoferrat(III)-ion eine rote Färbung, deren Absorption bei 470 $m\mu$ gemessen werden kann. — *Qualitativer Nachweis.* 1 Tr. der zu prüfenden Lösung wird auf Filtrierpapier mit 1 Tr. 2 n Schwefelsäure, 1 Tr. 2 n Zinksulfatlösung und 1 Tr. *o-Dianisidin*lösung (0,5 g + 50 ml Aceton + Wasser bis 100 ml) versetzt. Bei Anwesenheit von Hexacyanoferrat(III) tritt eine Rotfärbung auf. $D = 10^{-5,7}$ (Bei Ausführung im Reagensglas wird eine Empfindlichkeit von $D = 10^{-6,3}$ erreicht.) — *Quantitative Bestimmung.* Die zu untersuchende Lösung wird nacheinander mit 2 ml 2 n Schwefelsäure, 2 ml 2 n Zinksulfatlösung und 2 ml Reagenslösung versetzt. Das Volumen wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und zwischen 5 und 25 min nach dem Reagenszusatz wird die Absorption bei 470 $m\mu$ im Spektralphotometer oder geeigneten Colorimeter gemessen. Nach diesem Verfahren lassen sich 0,5 bis 2,5 ppm Hexacyanoferrat(III) bestimmen. $Fe(CN)_6^{4-}$, J^- , CN^- , SCN^- , Cl^- , und Br^- -Ionen stören nicht, während Oxydationsmittel die Bestimmung beeinflussen.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 434—437 (1958). Univ. Barcelona (Spanien).

H. ZIMMER