

WOLFF aber nur brauchbar ist, wenn die Maßlösung auf eine Lösung bekannten Mangangehaltes eingestellt wird.

¹ Magyar Kémikusok Lapja 16, 286 (1961) [Ungarisch]. Lehrst. anorgan. analyt. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). J. PLANK

Eisen. Die Eisenbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin wird in Hinsicht auf die Störungen durch andere Kationen von J. O. HIBBITS, W. F. DAVIS und M. R. MENKE¹ kritisch untersucht. Bei p_H 4 wurde in Gegenwart von 100 μ g Eisen der störende Einfluß von 68 Kationen geprüft, die in Mengen von jeweils 10 mg zugesetzt wurden. Enthält die Lösung 1 g Citronensäure und 15 ml 0,3%ige Reagenslösung und wird über Nacht stehen gelassen, so stören nur Cr^{3+} , Cr^{6+} , Co, Ni, Rh und Pd. Keines der untersuchten Elemente stört die Bestimmung, wenn nicht mehr als 1 mg anwesend ist.

¹ Talanta (London) 8, 163–164 (1961). General Electric Co., Cincinnati, Ohio (USA). H. ZIMMER

Den Einfluß von Salpetersäure auf die Extraktion von Eisen mit Tri-n-octylphosphinoxid untersuchen J. O. HIBBITS, W. F. DAVIS und M. R. MENKE¹. Es wurde festgestellt, daß die Eisenextraktion aus chloridhaltigem Medium mit Tri-n-octylphosphinoxid in Gegenwart von Salpetersäure nur unvollständig gelingt. Entsprechende Versuche zeigten, daß die verbleibende wäßrige Phase noch 45 bis 50% des Eisens enthält, so daß die publizierten Ergebnisse von J. C. WHITE², die eine Extraktionsausbeute von 90% Eisen angeben, auf experimentellen Irrtümern beruhen müssen. Weitere Untersuchungen zur Klärung der erhaltenen Ergebnisse werden vorgeschlagen.

¹ Talanta (London) 8, 164–165 (1961). Aircraft Nuclear Propulsion Dpt., General Electric Co., Cincinnati, Ohio (USA). — ² WHITE, J. C.: AEC-Project, Report ORNL-2382, 1957. H. ZIMMER

Über die colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Aquopentacyanoferrat(II) berichten I. MURATI und S. AŠPERGER¹. Aquopentacyanoferrat(II) reagiert mit Nitrosobenzol unter Bildung eines gefärbten Komplexes, dessen Absorptionsmaximum bei 528 nm liegt. Hexacyanoferrat(II) stört nicht, dagegen muß Hexacyanoferrat(III) mit Wasserstoffperoxid in natronalkalischer Lösung zu Ferrocyanid reduziert werden. Zur Bestimmung werden eine 0,002 m wäßrige Nitrosobenzollösung und die zu bestimmende Lösung, mit $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} m Aquopentacyanoferrat(II), bei $20^\circ \pm 0,1^\circ$ C gemischt, nach der 10. min wird die Absorption bei 600 nm gegen Wasser gemessen. Bei 600 nm sind die Störungen durch die verschiedenen Komponenten am geringsten. Von p_H 5–10 ist die Reaktion unabhängig vom p_H -Wert. Unter p_H 5 zersetzt sich Hexacyanoferrat(II) zum Aquopentacyanoferrat(II).

¹ Analyt. Chemistry 33, 809–810 (1961). Inst. Inorg. and Physic., Fac. Pharmacy, Univ., and Dept. Physic. Chem., Inst. „Rudjer Bošković“, Zagreb (Jugoslawien). H. ZIMMER

Zur Maskierung von Eisen und Mangan bei komplexometrischen Titrationsen eignet sich nach R. PŘIBIL und V. VESELÝ¹ folgende Methode: Die saure Probelösung wird mit einem 10%igen Überschuß Triäthanolamin versetzt, wobei die Ausfällung von Hydroxiden zu vermeiden ist. Durch Zusatz von 20–30 ml konz. Ammoniaklösung, die 1–2 g Kaliumcyanid enthält, und nachfolgendes Erwärmen wird die zunächst orangegefärbte Lösung farblos bis hellgelb. Es bilden sich zunächst Hexacyanoferrat(III) und Hexacyanomanganat(II), die nach der Gleichung

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ reagieren. Beide Verbindungen sind gegenüber Komplexen inaktiv. Die Reaktion verläuft unmittelbar und vollständig, sofern Eisen im Überschuß vorliegt. Andernfalls wird das nichtoxydierte $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion mittitriert, sofern es nicht durch Luftsauerstoff oxydiert wird. Überschüssiges Eisen(III) sowie Al wird durch Triäthanolamin gebunden und somit unwirksam gemacht. Bei der Bestimmung der Erdalkalien ergeben sich Schwierigkeiten, da schwerlösliche kristalline Niederschläge aus komplexen Eisen- und Mangancyaniden gebildet werden, die auch in der Hitze in ÄDTA kaum in Lösung zu bringen sind. Die Methode kann für die Untersuchung manganreicher Produkte wie *Manganschlacke*, *Schweißpulver* usw. nützlich sein.

¹ Talanta (London) 8, 270—272 (1961). Anal. Lab. czechoslov. Akad. Wiss., Prag (ČSSR).
L. J. OTTENDORFER

Kobalt. Ein neues Reagens zum Nachweis beschreibt V. D. ANAND¹. Das *p*-Nitrophenylhydrazon des Brenztraubensäurealdoxims (Isonitrosoacetone) reagiert mit Kobalt(II)-Ionen in ammoniakalischer Lösung unter Bildung eines rosafarbenen Chelates. Das Chelat ist gegen Phosphat, Cyanid, Sulfosalicylat, ÄDTA und Ammoniumionen beständig. Gibt man jedoch die Reagenslösung in eine stark ammoniumsalzhaltige bzw. Alkalicyanid enthaltende Probelösung, so findet keine Chelatbildung statt. In Gegenwart von Wasserstoffperoxid ist die Beständigkeit des Chelates nur gering. Die anderen aminbildenden Metalle geben keine gefärbten Chelate. Kupfer und Nickel stören durch die Farbe ihrer Aminkomplexe. Bis zu 2 mg Nickel und 0,5 mg Kupfer können toleriert werden. Größere Mengen werden durch Zusatz von Kaliumcyanid nach der Reagenszugabe entfärbt. Ionen, die mit Ammoniak unlösliche Hydroxide geben, werden durch Zentrifugation vor der Reagenszugabe entfernt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 µg Kobalt (Verdünnungsverhältnis 1:2 · 10⁴). — Zum *Kobaltnachweis* wird in einem Mikroreagensglas 1 Tr. der zu prüfenden Lösung mit 1 Tr. konz. Ammoniak und 2 Tr. Reagenslösung (siehe unten) versetzt. Dann wird mit zwei 1 ml-Portionen Äther der Reagensüberschuß extraktiv entfernt. Die wäßrige Phase weist bei Anwesenheit von Kobalt eine rosa Färbung auf. Enthält die Probelösung zuviel Ammoniumsalze, so wird sie zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird gegläht und nach dem Abkühlen mit verd. Salpetersäure aufgenommen. Dann kann der Nachweis wie oben vorgenommen werden. — Zur *Darstellung des Reagens* werden äquimolare Mengen von Isonitrosoacetone und *p*-Nitrophenylhydrazin in verd. Äthanol gelöst, gemischt und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert. Die Lösung wird 30 min auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgefallene gelb- bis orangefarbene Produkt wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Es kommt eine 0,1%ige äthanolische Lösung zur Anwendung. — Eine Mitteilung über die spektralphotometrische Kobaltbestimmung mit dem Reagens ist in Aussicht gestellt.

¹ Chemist-Analyst 50, 44—45 (1961). Dept. Chem., Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).
H. ZIMMER

Die *potentiometrische Titration von Kobalt(II) in alkalischem Medium mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$* ¹ führen E-SIA CHANG, J. DOLEŽAL und J. ZÝKA² in Gegenwart von Glutaminsäure (I) durch. Es werden Probelösungen von 50 ml mit 1,5—50 mg Co und 0,2 m (40—400facher Überschuß) von (I) bei pH 9,8—11,4 mit 0,05 m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung titriert. Unter diesen Bedingungen ist die Oxydation des Co^{II} -Chelates mit (I) mit Co:R = 1:2 quantitativ und genügend rasch. Der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt beträgt 20—50 mV. Die Lösungen sind auch nach 3,5 Std gegen Luftsauerstoff völlig stabil. Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} in 50—100fachem Überschuß stören nicht, Mo^{VI} , Bi^{3+} , Zn^{2+} bilden farblose, Fe^{3+} , VV gelbe, Cu^{2+} blauviolette,