Die Bestimmung des Gesamteisens in Silicaten und anderen nichtmetallischen Stoffen führt H. R. SHELL¹ colorimetrisch mit o-Phenanthrolin in mit Hydroxylaminhydrochlorid reduzierter Lösung aus. Der Aufschluß erfolgt mit einer Mischung gleicher Teile von Natriumcarbonat und Natriumborat in einem dickwandigen Silbertiegel, da sich dieses Material am besten bewährt hat. Platin eignet sich wegen seiner Aufnahmefähigkeit für Eisen, das dann bei den späteren Schmelzen wieder teilweise abgegeben wird, nicht. Je nach dem Eisengehalt werden 0,1 bis 0,3 g der feinst pulverisierten Probe in einem Silbertiegel von 3 mm Wandstärke und 30–50 ml Inhalt mit 1 g Natriumcarbonat und 1 g Natriumborat (Penta- oder Dekahydrat) unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln aufgeschlossen. (Silber schmilzt bei 960,5°.) Die an die Wandung verteilte erkaltete Schmelze wird im Tiegel mit 25 ml 1:4 verdünnter Salzsäure auf der Heizplatte gelöst und die Lösung in einem 100 ml-Meßkolben auf Volumen gebracht. Einen aliquoten Teil der filtrierten Lösung — die Menge richtet sich nach dem Eisengehalt — versetzt man mit 2,5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung sowie 20 ml 0,1%iger wäßriger o-Phenanthrolinlösung und bringt unter Kontrolle mit Glaselektroden auf pH 2,5–3,0. Die in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllte Lösung wird dann mit geeigneten Standardlösungen colorimetrisch verglichen oder spektrophotometrisch gemessen. Das Maximum der Absorption liegt bei 512 m μ ; die Farbintensität der 6 Monate lang haltbaren Lösung gehorcht dem BEERSchen Gesetz. Die Bestimmung ist in 15 min durchführbar und eignet sich besonders für Reihenuntersuchungen.

A. EICHLER.

Für die Bestimmung des zweiwertigen Eisens in Silicaten (Glas) gibt F. R. HARRIS² eine genaue Durchführungsvorschrift. Der verwendete Apparat (eine Verbesserung der von N. E. DENSEM³ beschriebenen Vorrichtung) besteht aus einer mit Asbestfasern belegten Eisenschale, auf die ein Zylinder aus Kupferblech aufgesetzt ist, den ein Glastrichter bedeckt. Nahe am Boden besitzt der Kupferzylinder ein Einleitungsrohr für CO₂. Der auf die Asbestschicht aufgesetzte Platintiegel ist durch ein an einem Kupferdraht hängendes Kupferdach gegen Zurückfließen von Kondensat geschützt.

Bestimmung: Man gibt die Einwaage von 1–2 g fein zerriebenem Glas (man soll rasch im Achatmörser reiben) zu der gekühlten Zersetzungssäure, die aus 10 ml 40%iger Flußsäure, 30 ml Wasser und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure besteht und die man vorher in der Zersetzungskammer im Platintiegel auskocht. Man erhitzt mit der Probe im CO₂-Strom bis zur vollständigen Zersetzung und spült dann den Tiegelinhalt rasch in Borsäurelösung, die ein gemessenes Volumen 0,02 n oder 0,01 n KMnO₄-Lösung enthält. Die Borsäurelösung wird bereitet, indem man 10 g Borsäure in 200 ml Wasser löst, die Lösung kocht, filtriert, nach Zusatz von 10 ml konzentrierter Schwefelsäure weitere 11 min kocht, noch heiß in einen 400-ml-Rundkolben bringt, mit etwas NaHCO₃ versetzt und im verschlossenen Kolben abkühlen läßt. Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgt unmittelbar vor Verwendung der Lösung unter neuerlichem Zusatz von etwas NaHCO₃. Zu dem Gemisch an aufgeschlossener Probe und Borsäure-Permanganatlösung gibt man eine gemessene Menge 0,1 n Lösung von MOHR'schem Salz zu und titriert schließlich mit 0,02 oder 0,01 n KMnO₄-Lösung bis zur Rosafärbung zurück. Die Rücktitration gibt besser übereinstimmende und richtigere Resultate als die direkte Titration. Eine Blindprobe ist durchzuführen, der Blindwert soll aber

¹ Analytic. Chemistry **22**, 326 (1950).

² Analyst (Lond.) **75**, 496 (1950).

³ Glass Review **12**, 64 (1936); J. Soc. Glass. Techn. **20**, 303 T (1936); vgl. diese Z. **115**, 294 (1938/39).