ohne Abscheidung der Kieselsäure Chloridgehalte in hochsilicatischen und hoch-basischen Materialien bis 0,002%, in anderen silicatischen Materialien bis 0,005 bis 0,010% herab zu erfassen. Im Bereich von 0,002—0,05% liegt die durchschnittliche Abweichung bei $\pm 0,001\%$. In Sonderfällen kann der Fehler größer sein. — *Arbeitsweise.* Man wägt etwa 1 g des Glases in eine 25 ml-Platinschale ein (bei größerem Chloridgehalt und Anwesenheit größerer Mengen mehrwertiger Metalloxyde verwendet man eine entsprechend kleinere Einwaage [Typ B]). Man schließt durch Schmelzen bei möglichst tiefer Temperatur mit 3 g Soda auf, gibt dann 20 ml Wasser zu und spült in einen 50 ml-Meßkolben (Aufschlußlösungen vom Typ B werden zuvor durch Weißbandfilter filtriert und mit 1%iger Sodalösung nachgewaschen). Man füllt zur Marke auf, entnimmt einen aliquoten Teil (bis 10 ml), bringt in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser auf ein Volumen von 10 ml und fügt in einem Zug 5 ml Perchlorsäure (D 1,67) hinzu. Eine auftretende Violett- oder Gelbfärbung (Mn, Cr) wird durch tropfenweise Zugabe einer 2,4%igen Hydrazinlösung unter leichtem Erwärmen beseitigt. Dann gibt man unter Schütteln geeignete Mengen (1—3 ml, je nach der zu erwartenden Chloridkonzentration) einer etwa 0,065%igen (bei Zimmertemperatur in Wasser gesätt.) $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ -Lösung und einer Eisen(III)-perchloratlösung (siehe unten) zu, füllt mit Wasser auf und mißt nach 20—45 min die Extinktion bei 460 nm gegen Wasser (50 mm-Küvetten). Unter gleichen Bedingungen wird mit NaCl-Vergleichslösungen eine Eichkurve aufgestellt. Die Mengen der zugesetzten $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ - und Fe^{3+} -Lösungen müssen sehr genau gemessen werden, da die Extinktion in starkem Maße von ihrer Konzentration abhängig ist. — *Eisen(III)-perchloratlösung.* Man erhitzt 100 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit 120 ml Perchlorsäure bis zum starken Rauchen. Den rot-braunen Rückstand füllt man nach Abkühlen mit Wasser auf 1 l auf (14 mg Fe^{3+}/ml).

¹ Beiträge zur angewandten Glasforschung, S. 133—148 (Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart). F. SCHÄRTL

Freie Fluorwasserstoffsäure in flußsäurehaltigen Niob- und Tantalösungen kann nach Untersuchung von W. J. ALLAN und A. R. GAHLER¹ *im nahen Infrarot halbquantitativ bestimmt werden.* Die Messungen werden bei $1,835 \mu$ durchgeführt. Diese Bande ist nicht spezifisch für Fluorwasserstoff; sie wird dem Hydroniumion zugeschrieben. Aus diesem Grund stören alle anderen Säuren. Weiterhin ist das Beersche Gesetz nicht erfüllt; diese starke Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke und der Konzentration kann von den Verff. nicht gedeutet werden. Immerhin ist es mit diesem Verfahren möglich, in Abhängigkeit von der Flußsäurekonzentration in Niob- und Tantalpentafluoridlösungen die Existenz von Oxyfluoriden und die Bildung von Fluorokomplexen der beiden Metalle nachzuweisen. Unter 5 n Flußsäure tritt eine größere Menge an freier Flußsäure auf als vorgelegt wurde. Das beweist eine Hydrolyse der Pentafluoride zu Oxyfluoriden. Zwischen 5—10 n Flußsäure tritt weder Hydrolyse noch Komplexbildung ein. Bei noch höherer Flußsäurekonzentration vermindert sich der Gehalt an freier Flußsäure durch Komplexbildung. Die Messungen wurden in Teflongefäßen mit Saphirfenstern durchgeführt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1778—1783 (1959). Union Carbide Metals Co., Niagara Falls, N.Y. (USA). H. SPECKER

Zur Bestimmung von organischen Säuren in chromsäurehaltigen Lösungen, die bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen anfallen, modifizieren H. H. BARBER jr. und W. H. CLINGMAN jr.¹ die von W. A. BULEN, J. E. VARNER und R. C. BURRELL² beschriebene verteilungschromatographische Methode. Chromat wird nach Reduktion mit SO_2 zu Chrom(III) als Hydroxyd entfernt und die Gesamtmenge der organischen Säuren als Natriumsalze isoliert, welche nach dem Behandeln