Maßanalytische Notizen.

Von

Alfred Schwicker.

Aus dem königlich ungarischen Chemischen Landesinstitut in Budapest.

[Eingegangen am 2. Juni 1937.]

Die folgenden Ausführungen enthalten kurze Angaben über das maßanalytische Verhalten einer Reihe von Substanzen sowie Vorschriften für ihre Bestimmung. Die damit erhaltenen befriedigenden Ergebnisse empfehlen sie zur Nachprüfung.

I.

Chloralhydrat.

1. Jodometrische Bestimmung.

Die Reaktion zwischen Chloralhydrat und Jod verläuft in schwach alkalischer Lösung nach den Gleichungen:

1. $J_2 + 2\,OH' \longrightarrow J' + JO' + H_2O$;
2. $CCl_3CH(OH)_2 + JO' + OH' \longrightarrow CCl_3COO' + J' + 2\,H_2O$.

E. Rupp[1]) führt diese Bestimmung mit überschüssiger alkalischer Jodlösung durch. Der Überschuß an Jodlösung wird dann, nach 15 min Einwirkungsdauer und Ansäuern, mit Thiosulfat zurücktitriert. I. M. Kolthoff[2]) empfiehlt, mit 2 n-Sodalösung statt mit Kalilauge zu alkalisieren und nach 1stündigem Stehen zurückzutitrieren.

Eine glatte Oxydation des Chloralhydrats zu Trichloracetat durch Jod vermittelt auch der Zusatz einer Lösung von Ammoniumborat zur Herbeiführung der alkalischen Reaktion. Diese Lösung wird erhalten, wenn man in 170 *ccm* 10%iger Ammoniaklösung 20 *g* Borsäure löst und die Lösung zu 1 *l* verdünnt.

Zur Gehaltsbestimmung einer 1%igen Chloralhydratlösung [1 *g* $CCl_3CH(OH)_2$, gelöst in 100 *ccm* Wasser] fügt man zu 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, die sich in einer Glasstöpselflasche befinden, 10 *ccm* der Chloralhydratlösung hinzu. Dann läßt man 10 *ccm* der n-Ammoniumboratlösung zufließen. Nach 15 min langem Stehen in verschlossener Flasche wird das Gemisch mit Salzsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit

[1]) Arch. der Pharm. **241**, 326 (1903). — [2]) Pharm. Weekbl. **60**, 2 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 454 (1924).

0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Bei raschem Zugießen der Ammoniumboratlösung entsteht mitunter ein schwarzer Niederschlag von Jodstickstoff, der sich aber sehr bald wieder löst.

1 *ccm* verbrauchte Jodlösung entspricht 8,27 *mg* Chloralhydrat, 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung verbrauchen somit 12,09 *ccm* 0,1 n-Jodlösung. Die Ergebnisse mit Hilfe dieser Bestimmungsmethode waren folgende:

Vorgelegt: 0,1 n-Jodlösung *ccm*	25,0	20,0	25,0	30,0
Hinzugefügt: Chloralhydratlösung (1:100) *ccm*	10,0	10,0	8,27	16,55
Benötigt: 0,1 n-Thiosulfatlösung *ccm*	12,9	7,9	15,0	10,0
Verbraucht: 0,1 n-Jodlösung *ccm*	12,1	12,1	10,0	20,0

Gute Resultate sind auch zu erhalten, wenn man nicht ansäuert, sondern den ammoniakalischen Jodüberschuß mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure zurücktitriert.

Es wurden bei Anwendung von 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung +10 *ccm* 1%iger Chloralhydratlösung +10 *ccm* Ammoniumboratlösung nach 15 min in zwei Proben je 7,95 *ccm* der 0,1 n-Lösung von arseniger Säure zum Rücktitrieren benötigt; so wurde ein Verbrauch von 12,05 *ccm* 0,1 n-Jodlösung gefunden.

2. Bromometrische Bestimmung.

Brom oxydiert das Chloralhydrat in boraxhaltiger Lösung zu Trichloracetat:

1. $Br_2 + 2\,OH' \longrightarrow Br' + BrO' + H_2O$;
2. $CCl_3CH(OH)_2 + BrO' + OH' \longrightarrow CCl_3COO' + Br' + 2\,H_2O$.

Die Oxydation erfolgt in Gegenwart von Borax durch das dabei entstandene Hypobromit. Sie ist nach einer Einwirkungsdauer von 15—20 min beendet. Der Hypobromitüberschuß kann jodometrisch oder mit Arsenitlösung zurücktitriert werden.

Zur Ausführung der bromometrischen Chloralhydratbestimmung kann man folgende Arbeitsweise befolgen:

In einer gut verschließbaren Glasstöpselflasche werden zu 30—40 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 1 *g* Kaliumbromid und 10 *ccm* einer 1%igen Chloralhydratlösung hinzugefügt; hierauf wird mit 5 *ccm* n-Salzsäure versetzt. Nach etwa 5 min gibt man zu dem Bromgemisch (kurzes Lüften!) 1 *g* feingepulverten Borax und läßt wieder die gut verschlossene Flasche unter öfterem Umschütteln 15—20 min stehen, worauf man den Bromüberschuß mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure und Kaliumbromat zurücktitriert. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 8,27 *mg* Chloralhydrat und 10 *ccm* 1%ige Chloralhydratlösung verbrauchen 12,09 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung.

Mit der angeführten Arbeitsvorschrift wurden bei der Gehaltsbestimmung einer 1%igen Chloralhydratlösung folgende Werte gefunden:

Nr.	KBr enthaltende 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Chloralhydrat-Lösung (1 : 100) *ccm*	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung zurücktitriert *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*	Berechneter Verbrauch an 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*
1	30	10,0	20	2,1	12,1	12,09
2	30	10,0	30	12,1	12,1	12,09
3	40	16,55	30	10,0	20,0	20,01
4	30	8,27	30	10,0	10,0	10,00
5	30	10,25	30	12,5	12,5	12,39
6	40	15,10	30	8,25	18,25	18,26

3. Oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat.

Chloralhydrat wird bei Zimmertemperatur durch Permanganat in carbonatalkalischer Lösung zu Trichloracetat oxydiert:

$$CCl_3CH(OH)_2 + O \text{ (Sodalösung)} \longrightarrow CCl_3COOH + H_2O.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein und die Oxydation erst nach längerer Einwirkungsdauer quantitativ vollendet. Die oxydimetrische Bestimmung wird daher wie folgt ausgeführt:

Zu 25 *ccm* Permanganatlösung werden 10 *ccm* einer 2%igen Natriumcarbonatlösung und darauf 10 *ccm* der Chloralhydratlösung (1:100) gegeben. Nach 20 min langer Einwirkungsdauer und Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure wird der Permanganatüberschuß jodometrisch mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 8,27 *mg* Chloralhydrat und 10 *ccm* der 1%igen Lösung verbrauchen 12,09 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Die Ergebnisse der Titration waren folgende:

25 *ccm* Permanganatlösung = 25,2 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung.

	1	2	3	4
Einwirkungsdauer in Minuten	15	20	25	35
Jodometrisch zurücktitriert mit Thiosulfat-Lösung *ccm*	13,25	13,1	13,1	13,1
Verbraucht 0,1 n-Permanganat-Lösung *ccm* . .	11,95	12,1	12,1	12,1
Berechneter Verbrauch an 0,1 n-Permanganat-Lösung *ccm*.	12,09	12,09	12,09	12,09

4. Bestimmung als Formiat mit Kaliumpermanganat.

Chloralhydrat reagiert mit Natriumhydroxyd in folgendem Sinne:

$$CCl_3CH(OH)_2 + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + H_2O + HCOONa.$$

Es setzt sich also zu Chloroform und Natriumformiat um. Demgemäß läßt sich nach erfolgter Verseifung des Chloralhydrats und Ent-

fernung des Chloroforms das äquivalente Formiat mit Permanganat direkt titrieren[1]).

a) Zu 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung fügt man 15 *ccm* 0,1 n-Natronlauge hinzu, erwärmt nach 10 min die verseifte Mischung bis zum Sieden und entfernt dadurch das bei der Verseifung des Chloralhydrats entstandene Chloroform. Hierauf setzt man zu der gebildeten Formiatlösung 10—20 *ccm* einer kalt gesättigten reinen Natriumacetatlösung hinzu und läßt dann bei Wasserbadtemperatur (etwa 80°) die 0,1 n-Permanganatlösung zufließen. Die rasche Ausflockung des kolloidalen Mangansuperoxydhydrats gestattet die scharfe Erkennung der bleibenden Rosafärbung beim Endpunkt der Titration.

Es verbrauchten 10 *ccm* 1%ige Chloralhydratlösung, auf diese Weise titriert, 20,2 *ccm*, 8,27 *ccm* Chloralhydratlösung 16,6 *ccm* und 16,65 *ccm* Chloralhydratlösung 33,34 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 4,96 *mg* Chloralhydrat.

b) Prüfung des Chloralhydrats auf Reinheit. Man verseift, wie oben angegeben, 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung und versetzt nach dem Wegkochen des Chloroforms die alkalische Lösung des gebildeten äquivalenten Formiats mit 25 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung und erhitzt 5—10 min auf dem Wasserbad, säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt 25 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung hinzu und titriert den Überschuß an Oxalsäure mit 0,1 n-Permanganatlösung zurück. Der Verbrauch soll 12,1 *ccm* betragen.

5. Argentometrische Bestimmung des Chloralhydrats.

Dieses Bestimmungsverfahren beruht auf der Beobachtung, daß Chloralhydrat in geeigneter Ammoniumsulfatlösung durch Zinkstaub zu Chlorid und Acetaldehyd bezw. Äthylalkohol reduziert wird. Die Reduktion zu Chlorid ist quantitativ und gestattet daher, den Chloralhydratgehalt zu berechnen, wenn das Chlorid mit Silbernitrat titriert wird.

a) Zur Ausführung der Reduktion und der Chlorbestimmung pipettiert man zu 0,5 *g* Zinkstaub in einem 100 *ccm*-Kochkölbchen 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung und hierauf 10 *ccm* einer 10%igen Ammoniumsulfatlösung. Nach 5 min langem Umschwenken wird das Kölbchen nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser 10 min auf dem mäßig siedenden Wasserbad belassen; schließlich wird nach dem Erkalten sein Inhalt filtriert (am besten durch einen Wattebausch) und ausgewaschen. Das etwa 120 *ccm* betragende, schwach ammoniakalische Filtrat wird nach Zusatz von 1—2 Tropfen Methylorangelösung mit etwa 0,1 n-Schwefel-

[1]) F. Oberhauser und W. Hensinger, Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 366 (1927); vergl. diese Ztschrft. **82**, 262 (1930).

säure neutralisiert und das Chlorid mit Kaliumchromat als Indikator in üblicher Weise nach Mohr mit 0,1 n-Silbernitratlösung titriert.

1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 5,51 *mg* Chloralhydrat, und 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung verbrauchen nach der Reduktion mit Zinkstaub 18,15 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung.

Gefunden wurden: 18,2, 18,22 und 18,2 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung.

b) Prüfung des Chloralhydrats auf Reinheit. 10 *ccm* Chloralhydratlösung (1:100), wie oben beschrieben mit Zinkstaub behandelt, werden nach der Reduktion in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 18,2 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung filtriert; im klaren Filtrat soll weder mit Salzsäure noch mit Silbernitrat eine beachtenswerte Trübung auftreten.

II.
Hypophosphit und Phosphit.

1. Bestimmung über Kalomel.

Die Eigenschaft des Mercurichlorids, in salzsaurer Lösung von unterphosphoriger Säure zu Mercurochlorid (Kalomel) reduziert zu werden, ist schon zur quantitativen Bestimmung der genannten Säure herangezogen worden, indem man das bei der Reduktion ausgeschiedene Kalomel zur Wägung brachte. Diese gewichtsanalytische Methode[1]) ist aber sehr zeitraubend, denn obwohl die erste Stufe, die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure:

$$H_3PO_2 + 2\,HgCl_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + Hg_2Cl_2 + 2\,HCl,$$

schon in der Kälte ziemlich rasch erreicht wird, vollzieht sich die weitere Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure in salzsaurer Lösung sehr langsam und ist erst nach mehreren Stunden quantitativ. Für die Richtigkeit des angegebenen Reaktionsverlaufes sprechen folgende Beobachtungen:

Zu 10 *ccm* einer 10%igen Sublimatlösung wurden 20 *ccm* n-Salzsäure und 20 *ccm* 0,025 m-Natriumhypophosphitlösung hinzugefügt; alsbald zeigte sich eine weiße Trübung von Kalomel und nach ½ Stde. ein erheblicher Niederschlag, der abfiltriert und gewogen wurde; er entsprach etwa 50% der oxydierten unterphosphorigen Säure. Das saure Filtrat, das weiter eine sehr langsam fortschreitende Trübung zeigte, setzte nach der Neutralisation mit Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kalomel ab, dessen Menge der zweiten Hälfte der nun zu Phosphorsäure oxydierten unterphosphorigen Säure entsprach.

Die unterphosphorige Säure wird also durch Sublimatlösung in der sauren Phase zuerst zu phosphoriger, aber dann erst in der neutralen

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., II, S. 318 (1922).

Phase rasch zu Phosphorsäure umgesetzt. Diese Feststellung ergibt die Möglichkeit zur schnelleren Ausführung sowohl der maßanalytischen als auch der gewichtsanalytischen Bestimmung der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure.

a) Die Bestimmung der unterphosphorigen Säure über Kalomel.

Die erforderliche Reduktionsflüssigkeit besteht aus einer 10%igen Sublimatlösung, die durch Lösen von 100 *g* $HgCl_2$ und 30 *g* NaCl in 1 *l* Wasser erhalten wird. Zur Bestimmung gelangt eine 0,05 m-Natriumhypophosphitlösung (5,3 *g* $NaH_2PO_2.H_2O$ im Liter).

Die Ausführung der Hypophosphitbestimmung geschieht folgendermaßen: In einem Kochkolben von etwa 150 *ccm* Inhalt fügt man zu 15 *ccm* der Mercurichloridlösung 5 *ccm* n-Salzsäure, 10 *ccm* der Hypophosphitlösung und 20 *ccm* Wasser. Man stellt den Kolben 5 min lang auf ein siedendes Wasserbad. Hierauf läßt man zu dem Reduktionsgemisch so lange Natronlauge zutropfen, bis eine bleibende gelbliche Opalescenz von kolloidalem Mercurioxyd entsteht. Nach ½stündigem weiteren Verweilen auf dem Wasserbad werden nach dem Erkalten zu dem Kolbeninhalt 10—15 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt. Man läßt nun aus einer Bürette 0,1 n-Kaliumbromatlösung zufließen, bis sich der Kalomel-Niederschlag klar gelöst hat und ein kleiner Überschuß an Brom freigemacht ist. Dieses bindet man durch Zusatz von 10 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure, tropft etwas Methylorangelösung hinzu und titriert mit dem Bromat bis zur Entfärbung zu Ende.

1 *ccm* der zur Oxydation des Kalomels verbrauchten 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 3,3 *mg* unterphosphoriger Säure.

10 *ccm* 0,05 m-Hypophosphitlösung verbrauchen theoretisch 20,0 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Titration der 0,05 m-Natriumhypophosphitlösung zusammengestellt. Es bedeutet darin Ausdruck (B + b) den Gesamtverbrauch an 0,1 n-Kaliumbromatlösung, der Ausdruck (B + b) − 10 die zur Oxydation des Kalomels verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatlösung.

0,05 m-Phosphitlösung *ccm*	(B + b) *ccm*	(B + b) — 10 *ccm*	Sollwert *ccm*
8,12	20,0 + 6,25	16,25	16,24
10,0	20,8 + 9,2	20,0	20,0
10,0	22,0 + 8,0	20,0	20,0
10,0	25,0 + 5,0	20,0	20,0
11,0	25,0 + 7,0	22,0	22,0
11,65	25,0 + 8,3	23,3	23,3

Bei der Titration von 5 *ccm* einer 0,1 m-Natriumhypophosphitlösung wurden erhalten für (B + b): 21,0 + 9,02 *ccm* und für (B + b) − 10: 20,02 *ccm*.

b) Phosphorige Säure reduziert eine salzsaure Sublimatlösung selbst bei höherer Temperatur nur sehr langsam; rasch erfolgt aber die Reduktion zu Kalomel, wenn das saure Gemisch mit Lauge neutralisiert wird bis zum Auftreten der gelblichen Opalescenz des dabei entstehenden Quecksilberoxydes.

Es wurde in derselben Weise wie oben bei Hypophosphit beschrieben eine 0,1 n-phosphorige Säure (4,1 *g* H_3PO_3 im Liter) über Kalomel titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, welches zur Oxydation des Kalomels verbraucht wurde, entspricht 4,1 *mg* phosphoriger Säure. Ergebnisse:

0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	(B + b) *ccm*	(B + b) − 10 *ccm*	Sollwert *ccm*
19,3	20,0 + 9,28	19,28	19,3
20,0	25,0 + 5,0	20,0	20,0
24,45	25,0 + 9,4	24,4	24,45
10,0	15,5 + 4,5	10,0	10,0

2. Oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat.

Unterphosphorige Säure wird in schwefelsaurer Lösung durch zugesetztes Kaliumpermanganat anfangs rasch, bei weiteren Zusätzen allmählich langsamer oxydiert, d. h. die bei Beginn zugesetzten Permanganatmengen werden sofort entfärbt, die weiter zugefügten immer träger, bis schließlich — ungefähr bei dem Punkte, bei dem die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure erreicht ist — das Permanganat nur mehr zu Manganperoxydhydrat reduziert wird.

Versuche zur Titration einer 0,025 m-Natriumhypophosphitlösung (2,65 *g* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ im Liter) lieferten folgende Ergebnisse: 10 *ccm* der Hypophosphitlösung + 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure wurden kalt titriert mit 0,1 n-Permanganatlösung.

a) 10 *ccm* Permanganatlösung wurden in kleinen Portionen (0,5 *ccm*) hinzugefügt; sie wurden bis zum Zusatz von etwa 8 *ccm* nach einigem Zuwarten entfärbt, darüber hinaus trat braungelbe Färbung und Abscheidung von Manganperoxydhydrat auf. Nach ½ Stde. wurde jodometrisch zurücktitriert; dabei wurde ein Permanganatverbrauch von 80% des theoretischen Wertes gefunden.

b) Derselbe Versuch wurde wiederholt mit Zusatz von 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Nach ½ Stde. wurde jodometrisch zurücktitriert; der Permanganatverbrauch betrug 95% des theoretischen Wertes.

c) Zu 10 *ccm* der 0,025 m-Hypophosphitlösung + 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure wurden, wie oben beschrieben, 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung gegeben; nach 1½ Stdn. wurde zurücktitriert; gefunden wurde ein Verbrauch von 10 *ccm* Permanganatlösung, also der theoretische Wert.

Endgültige Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der unterphosphorigen Säure mit Permanganat.

Zu der abgemessenen Probe der etwa 0,025 m-Hypophosphitlösung, die mit 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure versetzt worden ist, läßt man in kleinen, etwa 0,5 *ccm* betragenden Anteilen unter stetigem Umschwenken der Flüssigkeit einen Überschuß an 0,1 n-Permanganatlösung zutropfen, erwärmt hierauf ½ Stde. lang auf 50° und titriert den Permanganatüberschuß jodometrisch oder mit Oxalsäure zurück. Bei Anwendung von 10 *ccm* 0,025 m-Hypophosphitlösung wurde dreimal ein Verbrauch an Permanganatlösung von genau 10,0 *ccm* gefunden; bei Anwendung von 20 *ccm* Hypophosphitlösung war der Verbrauch in drei Proben 20,02, 20,0 und 20,0 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Permanganats wird durch einen Zusatz von 4—5 Tropfen einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung zum Reaktionsgemisch erheblich erhöht.

3. Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit mit Bromat in schwefelsaurer Lösung.

Unterphosphorige Säure wird beim Erhitzen in schwefelsaurer Lösung mit Bromsäure sehr schnell zu phosphoriger, dann zu Phosphorsäure oxydiert. Der Oxydationsvorgang verläuft wie folgt im Sinne der stöchiometrischen Berechnung:

$$2\,BrO_3' + 5\,H_2PO_2' + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 5\,H_2PO_3' + Br_2 + H_2O$$
$$2\,BrO_3' + 5\,H_2PO_3' + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 5\,H_2PO_4' + Br_2 + H_2O.$$

Nach dem Fortkochen des bei der Umsetzung freigewordenen Broms ergibt sich durch Titration des noch verbliebenen Bromsäureüberschusses die zur Oxydation verbrauchte Bromatmenge.

Zur Ausführung der Bestimmung werden zu 10—20 *ccm* einer etwa 0,025 m-Hypophosphitlösung 5 *ccm* 4 n-Schwefelsäure und 0,1 n-Kaliumbromatlösung im Überschuß (25—30 *ccm*) hinzugefügt. Dieses Gemisch wird im Titrierkolben bis zum beginnenden Sieden erhitzt; nach Beginn der Bromentwicklung wird der Kolben auf ½ Stde. bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit ist die Oxydation beendet, und man entfernt durch Kochen das freigewordene Brom. Zugesetztes Bimssteinpulver beschleunigt diesen Vorgang. Nach dem Erkalten wird das noch unverbrauchte Bromat jodometrisch oder arsenometrisch zurücktitriert.

1 *ccm* zur Oxydation verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 1,375 *mg* H_3PO_2, 10 *ccm* 0,025 m-unterphosphorige Säure verbrauchen 12,0 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung. Eine 0,025 m-Natrium-

hypophosphitlösung, in der beschriebenen Weise behandelt und titriert, ergab folgende Resultate:

	I *ccm*	II *ccm*
0,025 m-Lösung von $NaH_2PO_2 . H_2O$ . .	10,0	20,0
0,1 n-Kaliumbromat-Lösung	25,0	30,0
0,1 n-Arsenit-Lösung	25,0	30,0
Verbrauch an 0,1 n-Bromat-Lösung . . .	12,0	24,0

10 und 20 *ccm* der Hypophosphitlösung, nach der Oxydation jodometrisch zurücktitriert, beanspruchten hierzu 13,0 bezw. 6,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung; der Verbrauch an 0,1 n-Bromatlösung entspricht dabei den berechneten Werten von 12,0 und 24,0 *ccm*.

Phosphit (phosphorige Säure) wird in schwefelsaurer Lösung durch Bromsäure sehr langsam oxydiert. Eine lebhafte Oxydation kann aber bei höherer Temperatur durch Zusatz von 1—2 *ccm* einer Bromat-Bromidmischung (1,99 *g* KBr in 100 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung) eingeleitet werden. Im weiteren ist dann die Bestimmungsweise dieselbe wie sie bei der Untersuchung des Hypophosphits beschrieben worden ist.

1 *ccm* verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 3,417 *mg* phosphoriger Säure.

4. Mit Bromat-Bromidgemisch.

In einem Kaliumbromat-Bromidgemisch leitet die durch einen geringen Salzsäurezusatz freigemachte Brommenge die Oxydation von Hypophosphit und Phosphit ein, und das sich im Verlauf der Reaktion fortwährend neu bildende Brom bewirkt in kurzer Zeit die vollständige Oxydation zu Phosphat.

$$H_2PO_2' + Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2PO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Br'$$
$$H_2PO_3' + Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2PO_4' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Br'.$$

Zur Ausführung dieser bromometrischen Methode löst man in einer gut schließenden Glasstöpselflasche in der abgemessenen 0,1 n-Kaliumbromatlösung 1 *g* Kaliumbromid auf und fügt ein abgemessenes Volumen der Hypophosphit- oder Phosphitlösung sowie schließlich 1 *ccm* n-Salzsäure hinzu. Das so vorbereitete Gemisch wird verschlossen bei Seite gestellt und kann nach 1 Stde. nach Zusatz von Kaliumjodid und Ansäuern jodometrisch oder nach Zusatz von arseniger Säure in üblicher Weise mit Bromat zurücktitriert werden.

a) In den folgenden beiden Tabellen bedeutet der Ausdruck (B + b) die Anzahl *ccm* der zur Oxydation und Rücktitration verwendeten 0,1 n-Kaliumbromatlösung, A die Anzahl *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung, der Ausdruck (B + b)—A die Anzahl *ccm* der zur Oxydation des Hypophosphits bezw. Phosphits verbrauchten 0,1 n-Bromatlösung.

0,1 m-Natriumhypophosphitlösung (10,6 *g* $NaH_2PO_2 . H_2O$ im Liter) ergab bei der Titration folgende Resultate:

Nr.	Hypophosphitlösung *ccm*	(B + b)	n-Salzsäure *ccm*	Zeit Stde.	A	(B+b)—A	Sollwert
1	10	45,6 + 4,42	2	1	10	40,02	40
2	10	45,0 + 4,98	1	1	10	39,98	40
3	5	25,0 + 5	1	1	10	20,00	20

Phosphorige Säure: 0,1025 n-Lösung, 10 *ccm* entsprechen 10,25 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung.

Nr.	H_3PO_3 *ccm*	(B + b)	n-Salzsäure *ccm*	Zeit Stde.	A	(B + b)—A	Sollwert
1	20	30 + 0,55	1	1½	10	20,55	20,50
2	20	30 + 0,6	1	1	10	20,60	20,50
3	20	30 + 0,52	1	1	10	20,52	20,50
4	20	25 + 0,5	1	1	10	20,50	20,50
5	10	19,1 + 1,18	1	1	10	10,28	10,25

b) 0,1 n-Lösung von phosphoriger Säure, nach 2 Stdn. jodometrisch zurücktitriert:

0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-Bromat-Lösung *ccm*	n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*
10	20	1	10,0
20	40	1	20,0

5. Mit Bromat in salzsaurer Lösung.

Bromsäure wird in verdünnter salzsaurer Lösung vollständig zersetzt. Die als Zersetzungsprodukt entstehenden Bromchloride oxydieren vorhandene unterphosphorige und phosphorige Säure sehr bald quantitativ zu Phosphorsäure.

In einer gut schließenden Glasstöpselflasche fügt man zu 10—20 *ccm* der etwa 0,05 m-Hypophosphit- oder Phosphitlösung einen abgemessenen Überschuß an 0,1 n-Bromatlösung und 2 n-Salzsäure bis zum doppelten Volumen. Nach 1½stündigem Stehen bestimmt man den Bromatüberschuß nach Zusatz von Kaliumjodid jodometrisch oder man titriert nach Bindung des Bromatüberschusses mit Hilfe von arseniger Säure mit Bromat zurück.

a) 0,1 m-Hypophosphit-Lösung (10,6 *g* $NaH_2PO_2 . H_2O$ im Liter).

Hypophosphit-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	$KBrO_3$-Lösung zurücktitriert *ccm*	$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*
5,0 (0,053 *g*)	25,0	30,0	20	15,0	20,0
10,0 (0,106 *g*)	50,0	60,0	20	10,0	40,0

5 und 10 *ccm* derselben Hypophosphitlösung, mit 25 bezw. 50 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung und 2 n-Salzsäure oxydiert und jodometrisch zurücktitriert, verbrauchten 5 bezw. 10 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung.

b) 0,1 n-Lösung von phosphoriger Säure (4,1 *g* H_3PO_3 im Liter).

H_3PO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*
9,8	20	30	20	9,82
10,28	20	30	20	10,30

Jodometrisch zurücktitriert nach $1^1/_2$ Stdn.:

H_3PO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*	$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*
10	20	30	10,0	10,0
20	30	50	10,0	20,0

6. Bestimmung von Phosphit mit Hypochloritlösung.

In alkalischer Lösung wird phosphorige Säure bezw. Phosphit durch Hypochlorit im Überschuß in kurzer Frist zu Phosphat oxydiert. Als Oxydationsmittel hat sich eine alkalische Natriumhypochloritlösung als geeignet erwiesen, hergestellt aus einer mit einem kleinen Überschuß an Natriumcarbonat versetzten und dann klar filtrierten Chlorkalk(Caporit)-Lösung, deren aktiver Chlorgehalt jodometrisch eingestellt war. Eine Chlorkalklösung selbst als Oxydans zu verwenden ist nicht angängig, weil unlösliches Calciumphosphit entstehen würde, das sehr schwer und meistens nicht vollständig in Calciumphosphat überführbar ist.

Der Hypochloritgehalt der aus Chlorkalk und Sodalösung hergestellten Natriumhypochloritlösung wird nach dem Verfahren von J. Pontius[1]) bestimmt, indem man zu 25 *ccm* der Hypochloritlösung, die man mit 1 *g* Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung versetzt, 0,0167 n-Kaliumjodidlösung als Maßflüssigkeit (2,7667 *g* KJ im Liter) zufließen läßt, bis der letzte Tropfen eine beginnende Blaufärbung der Stärke hervorruft.

1 *ccm* der 0,0167 n-Jodidlösung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lösung von aktivem Chlor.

Die Phosphitbestimmung wird folgendermaßen durchgeführt:

Zu 10—20 *ccm* der etwa 0,05 m-, also oxydimetrisch berechnet 0,1 n-Lösung von phosphoriger Säure, die man mit Natriumbicarbonat neutralisiert hat, fügt man einen Überschuß von Natriumhypochloritlösung bekannten Gehalts, dann nach 10 min 1 *g* Natriumbicarbonat und Stärkelösung hinzu und titriert mit 0,0167 n-Kaliumjodidlösung zurück.

1 *ccm* 0,0167 n-KJ-Lösung entsprechen 4,1 *mg* phosphoriger Säure.

a) 0,158 n-Hypochlorit-Lösung.

Nr.	Hypochlorit-Lösung *ccm*	0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	Zurücktitriert 0,1 n-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Lösung *ccm*
1	20,0 (31,6 *ccm* 0,1 n-Lösung)	10	21,6	10,0
2	20,0	20	11,6	20,0
3	20,0	20	11,6	20,0

Nr. 1, 2 nach 5, Nr. 3 nach 10 min.

b) 0,117 n-Hypochlorit-Lösung.

Hypochlorit-Lösung *ccm*	0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	Zurücktitriert 0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Lösung *ccm*
20 (23,4 *ccm* 0,1 n-Lösung)	10	13,4	10,0
20	10	13,4	10,0
20	20	3,46	19,94
20	20	3,40	20,0

Anwesenheit von Hypophosphit wirkt nicht störend, denn 20 *ccm* der Hypochloritlösung + 10 *ccm* 0,05 n-Natriumhypophosphitlösung ergaben unverändert den Titer 23,4 nach 15 min.

[1]) Chem. Ztg. **28**, 59 (1904); vergl. diese Ztschrft. **79**, 374, 387 (1930).

III.

Jodid und Bromid. Jodat und Bromat. Jodat und Perjodat.

1. Jodat und Bromat nebeneinander.

Jodat bleibt in verdünnter Salzsäure (bei Zimmertemperatur) unverändert titerfest, so lange die Konzentration der Salzsäure die Normalstärke nicht wesentlich überschreitet. Eine solche Salzsäure-Jodatlösung, mit 1 Tropfen Methylorange angefärbt, behält die rote Färbung viele Stunden lang unverändert bei; ein hinzugesetzter Tropfen einer 0,1 n-Kaliumbromatlösung bewirkt aber fast sofort Entfärbung.

Bromat oxydiert nämlich die Salzsäure der oben angegebenen Konzentration, und es entstehen Chlor und Brom:

$$BrO_3' + 5\,Cl' + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow Br + 5\,Cl + 3\,H_2O.$$

Die Zersetzung ist quantitativ und in längstens 1 Stde. abgelaufen[1]). Bindet man die Zersetzungsprodukte, nämlich das freiwerdende Chlor und Brom, in bekannter Weise mit Phenol, so läßt sich das unversehrt gebliebene Jodat jodometrisch bestimmen. Für die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsweise von Jodat neben dem zerstörten Bromat sprachen vorerst folgende Versuche:

a) 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodat- oder Bijodatlösung, vermischt mit 30 *ccm* Wasser und 50 *ccm* 2 n-Salzsäurelösung, verbrauchten nach 4—5 Stdn. bei Zusatz von Kaliumjodid 20 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung für das abgeschiedene Jod, entsprechend dem unverändert gebliebenen Jodat.

b) Eine Mischung von 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung +30 *ccm* Wasser +50 *ccm* 2 n-Salzsäure, nach 1 stündigem Stehen in verschlossener Flasche mit 10 *ccm* 5%iger Phenollösung versetzt und durchgeschüttelt, zeigte nach Zusatz von Jodid keine Jodabscheidung, mit Stärkelösung keine nennenswerte Blaufärbung; somit ist eine vollständige Zersetzung des Bromats eingetreten.

c) 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodatlösung +10 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung +20 *ccm* Wasser in einer Glasstöpselflasche mit 50 *ccm* 2 n-Salzsäure vermischt, wurden nach 1stündiger Reaktionsdauer mit 10 *ccm* 5%iger Phenollösung versetzt, durchgeschüttelt, und unverzüglich mit Kaliumjodid beschickt. Für das abgeschiedene freie Jod wurden 20 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung verbraucht.

Zur Bestimmung von Jodat und Bromat nebeneinander wird man zuerst die Summe der beiden Anionen ($BrO_3' + JO_3'$) in üblicher Weise jodometrisch titrieren. Eine zweite Probe, die mit Wasser auf 50 *ccm* verdünnt worden ist, wird mit 50 *ccm* 2 n-Salzsäure vermischt, nach 1 Stde. wie unter c) mit Phenol und Jodid behandelt und titriert.

Die Differenz beider Titrationen ergibt den Bromatgehalt.

---

[1]) E. Rupp, diese Ztschrft. **57**, 19 (1918).

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 2,916 *mg* JO_3' oder 2,134 *mg* BrO_3'.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung von fünf Bromat-Jodatmischungen angeführt:

Jodat-Bromatgemische:

Nr.	In 100 *ccm* sind enthalten: 0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Probe *ccm*	Verdünnt mit Wasser *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	Reaktionszeit Stde.	0,1 n-Thiosulfat-Lösung: Verbrauch *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10	90	20	30	50	1	1,98	2,0
2	25	75	„	„	„	„	5,0	5,0
3	50	50	„	„	„	„	9,96	10,0
4	75	25	„	„	„	„	15,0	15,0
5	90	10	„	„	„	„	18,0	18,0

Der Umstand, daß Jodat, wie oben beschrieben, in n-Salzsäurelösung stundenlang unverändert bleibt, Bromat dagegen unter Chlorentbindung vollständig zersetzt wird, ermöglicht die quantitative Bestimmung von Jodid neben Bromid, indem man das Jodid mit überschüssiger Bromat-Salzsäurelösung zu Jodat oxydiert und nach 1 Stde. den Chlor-Bromüberschuß mit Phenol bindet und schließlich das gebildete Jodat jodometrisch mit Thiosulfat titriert.

In den nachstehenden Tabellen sind einige Ergebnisse von Jodatbestimmungen zusammengestellt, die nach der Oxydation von Jodid mittels Bromat-Salzsäure erhalten wurden. Die Bestimmungen wurden auch neben Bromid und ursprünglich vorhandenem Jodat durchgeführt bei einer Oxydationsdauer von 1 Stde.

Jodid, oxydiert mit Bromat-Salzsäure.

Nr.	KJ-Lösung	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung: Verbrauch *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10 *ccm* 0,0167 n-Lösung	20	30	10,0	10
2	20 *ccm* 0,0167 n-Lösung	40	50	20,02	20
3	10,0 *ccm* 0,05 n-Lösung	60	50	30,0	30
4	10 *ccm* = 10 *mg* J′ . . .	30	50	4,73	4,72
5	20 *ccm* = 20 *mg* J′ . . .	30	50	9,45	9,44

Jodidlösung, 10fach verdünnt:

a) 10 *ccm* (= 1 *mg* J′) + 30 *ccm* Wasser + 10 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung + 50 *ccm* 2 n-Salzsäure: 4,8 *ccm* 0,01 n-Thiosulfat-Lösung;

b) 20 *ccm* (= 2 *mg* J′): 9,6 *ccm* 0,01 n-Thiosulfat-Lösung.

Jodid neben Jodat.

Nr.	KJ-Lösung	0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung Verbrauch *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung Sollwert *ccm*
1	10,0 *ccm* 0,0167 n-Lösung	10	20	40	20,0	20,0
2	20 *ccm* = 20 *mg* J′ . . .	10	30	50	19,42	19,44

Jodid neben Bromid.

Nr.	KJ-Lösung	KBr-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* Br) *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung Verbrauch *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung Sollwert *ccm*
1	10 *ccm* 0,0167 n-Lösung	10	20	40	10,0	10,0
2	10 *ccm* 0,0167 n-Lösung	10	30	50	10,0	10,0
3	10 *ccm* = 10 *mg* J′ . . .	10	20	40	4,70	4,72
4	20 *ccm* = 20 *mg* J′ . . .	120	210	50	9,48	9,44

2. Jodid neben Bromid mit Hypochlorit in alkalischer Lösung.

Hypochlorit oxydiert Jodid in alkalischer Lösung quantitativ zu Jodat. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$J' + 3\,ClO' = JO_3' + 3\,Cl'.$$

Bei der Chlorkalkbestimmung nach J. Pontius[1]) wird die Lösung des Hypochlorits (Chlorkalks) nach Zusatz von Natriumbicarbonat so lange mit 0,0167 (1/60) n-Kaliumjodidlösung als Maßflüssigkeit titriert, bis sich die zugefügte Stärkelösung rein blau zu färben beginnt. Die unten mitgeteilten Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen Hypochlorit als Maßflüssigkeit zur direkten Titration von Jodid neben Bromid benutzt werden kann.

Als zweckdienliche Maßflüssigkeit erwies sich eine aus Chlorkalk (Caporit) mit Sodalösung hergestellte Natriumhypochloritlösung.

Zur Bereitung dieser Titerflüssigkeit löst man etwa 10 *g* Chlorkalk (Caporit) in Wasser, fällt den Kalkgehalt mit 5%iger Natriumcarbonatlösung in kleinem Überschuß und filtriert. Den Gehalt des klaren Filtrats an aktivem Chlor bestimmt man nach dem Verfahren von Pontius und verdünnt die Natriumhypochloritlösung auf 0,1 n. Sie bleibt, in brauner Flasche im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit titerbeständig. Die Einstellung der Hypochloritlösung zum Zweck der direkten Titration von Jodid geschieht in folgender Weise. Zu 20 *ccm* 0,0167 n-Kaliumjodidlösung (2,767 *g* KJ im Liter gelöst) fügt man 0,5—1 *g* $NaHCO_3$

[1]) Chem. Ztg. **28**, 59 (1904); vergl. diese Ztschrft. **79**, 374, 387 (1930).

und läßt aus einer Bürette die Natriumhypochloritlösung hinzufließen. Das zunächst ausgeschiedene braune Jodidjod wird nach und nach zu Jodat oxydiert; nach dem Eintreten einer lichtgelben Färbung setzt man Stärkelösung hinzu und titriert die tief blaue Lösung bis zur bleibenden Entfärbung. Bei der Titration von bromidfreier Jodidlösung kehrt vor erreichtem Endpunkt die blaue Jodstärkefarbe wiederholt zurück. Dieses Verhalten reiner Jodidlösungen ist bei Gegenwart von Bromid nicht so auffallend, und der Umschlag von Blau in Farblos erfolgt ziemlich scharf; nur muß man gegen Ende stets zuwartend und vorsichtig tropfenweise titrieren. Es ist daher geboten, bei der Einstellung des Hypochlorits auf die 0,0167 n-Kaliumjodidlösung dieser einige Tropfen 1%iger Kaliumbromidlösung zuzusetzen.

An Stelle des Natriumbicarbonats kann man als Alkalisierungsmittel 5—10 *ccm* kaltgesättigte Boraxlösung benutzen. 1 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung entspricht 2,767 *mg* Kaliumjodid oder 2,117 *mg* J'.

Die folgenden Tabellen enthalten die Titereinstellungen von Hypochloritlösung auf die 0,0167 n-Kaliumjodidlösung bezw. die Ergebnisse der direkten Jodidtitrationen mit Hypochloritlösung des genannten Gehaltes.

Tabelle I.

Nr.	0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	1%ige KBr-Lösung *ccm*	$NaHCO_3$ *g*	Hypochlorit-Lösung *ccm*
1	20,0	1	1	18,45
2	20,0	10	1	18,48
3	10,0	10	1	9,28
4	11,5	10	1	10,75
5	21,5	—	1	20,0
6	21,5	1	1	20,0
7	21,5	5	1	20,0
8	21,5	10	1	20,0

Die auf 0,0167 n-Jodidlösung eingestellte Hypochloritlösung ist somit 0,1075 n.

Tabelle II.

Nr.	0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	1%ige KBr-Lösung *ccm*	Zusatz	Hypochlorit-Lösung *ccm*
1	20,0	—	$NaHCO_3$	19,8
2	20,0	—	Borax	19,8
3	20,0	2,0	$NaHCO_3$	19,8
4	20,0	2,0	Borax	19,8

Die eingestellte Hypochloritlösung ist 0,101 n.

Direkte Titration der Kaliumjodidlösung (1,307 *g* KJ im Liter = 1 *g* J'). Maßflüssigkeit: 0,1 n-Hypochloritlösung, eingestellt auf 0,0167 n-Jodkaliumlösung. 1 *ccm* der Jodidlösung (= 1 *mg* J') verbraucht zur Oxydation 0,472 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung.

Tabelle III.

Nr.	KJ-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* J') *ccm*	KBr-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* Br') *ccm*	$NaHCO_3$ *g*	Hypochlorit-Lösung gefunden *ccm*	Hypochlorit-Lösung entsprechend 0,1 n-Lösung *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10	—	1	4,55	4,74	4,72
2	10	10	1	4,55	4,74	4,72
3	20	10	1	9,10	9,46	9,44
4	30	10	1	13,65	14,19	14,16

Tabelle IV.

Nr.	KJ-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* J') *ccm*	1%ige KBr-Lösung *ccm*	$NaHCO_3$ *g*	Hypochlorit-Lösung gefunden *ccm*	Hypochlorit-Lösung entsprechend 0,1 n-Lösung *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10	10	1	4,45	4,74	4,72
2	20	10	1	9,08	9,45	9,44
3	30	10	1	13,65	14,19	14,16

Die Jodidlösung der Tabellen III und IV wurde zehnfach verdünnt und mit Hypochlorit 10facher Verdünnung titriert.

Die verdünnte Hypochloritlösung, auf 0,00167 n-Kaliumjodidlösung eingestellt, erwies sich als 0,0104 n.

In der folgenden Tab. V (S. 178) bedeutet A die Anzahl *ccm* verdünnter KJ-Lösung (0,1307 *g* KJ im Liter; 1 *ccm* = 0,1 *mg* J'), B die Anzahl *ccm* der zugesetzten 1%igen KBr-Lösung.

Es läßt sich somit 1 *mg* Jod-Ion neben 0,1 *g* KBr in 20 *ccm* Lösung mit 0,01 n-Hypochloritlösung befriedigend titrieren.

Kaliumjodid-Bromidlösung (0,5 *g* KJ + 0,25 *g* KBr in 100 *ccm* Lösung) wurde mit 0,095 n-Hypochloritlösung titriert. 10 *ccm* der Jodid-Bromidlösung, mit 10 *ccm* Wasser und 1 *g* $NaHCO_3$ versetzt, verbrauchten 19,18, 19,20, 19,18 *ccm* Hypochloritlösung = 18,1 *ccm* 0,1 n-Lösung (Sollwert 18,08 *ccm*). Dasselbe Lösungsgemisch, 10fach verdünnt und mit 0,009 n-Hypochloritlösung titriert, ergab für 10 *ccm* einen Hypochloritverbrauch von 19,2, 19,2, 19,2 *ccm* = 18,05 *ccm* 0,01 n-Lösung.

Tabelle V.

Nr.	A	B	$NaHCO_3$	Hypochlorit-Lösung		
				verbraucht	entsprechend 0,01 n-Lösung	Sollwert
			g	*ccm*	*ccm*	*ccm*
1	10	10	1	4,60	4,78	4,72
2	10	10	1	4,55	4,73	„
3	10	10	1	4,55	4,73	„
4	10	10	1	4,60	4,78	„
5	20	10	1	9,15	9,50	9,44
6	20	10	1	9,10	9,46	„

5 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumjodidlösung (= 83,3 *mg* KJ) + 15 *ccm* 1%ige KBr-Lösung + 1 *g* $NaHCO_3$ verbrauchten zur Oxydation zu Jodat: 30,9, 30,85, 30,9 *ccm* 0,097 n-Hypochloritlösung = 29,97 *ccm* 0,1 n-Lösung (Sollwert 30,0 *ccm*).

10 *ccm* einer 0,05 n-Kaliumjodidlösung + 10 *ccm* 1%ige KBr-Lösung verbrauchten 30,85, 30,90, 30,95 *ccm* 0,097 n-Hypochloritlösung. Mittelwert: 30,9 *ccm* = 30,0 *ccm* 0,1 n-Lösung.

0,2368 *g* KJ, von fremder Hand eingewogen, wurden in 100 *ccm* Wasser gelöst. 10 *ccm* dieser Lösung + 10 *ccm* 1%ige KBr-Lösung, mit 1 *g* $NaHCO_3$ versetzt, verbrauchten: 9,0 *ccm* 0,0952 n-Hypochloritlösung, das sind 8,58 *ccm* einer 0,1 n-Lösung. 20 *ccm* verbrauchten 17,14 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung. Gefunden wurden somit: $27{,}67 \times 8{,}58 = 0{,}2372$ *g* KJ.

Wurde die 10fach verdünnte Lösung mit einer 0,01 n-Hypochloritlösung titriert, so wurden für 10 *ccm* KJ-Lösung 8,60 *ccm* und für 20 *ccm* 17,2 *ccm* verbraucht. Gefunden wurden somit 0,02376 *g* in 100 *ccm* der verdünnten Lösung.

3. Jodat neben Bromat.

In einer Probe des Gemisches bestimmt man die Summe der beiden Anionen ($JO_3' + BrO_3'$) in üblicher Weise jodometrisch. Dieser Wert wird mit A bezeichnet.

In 20 *ccm* einer zweiten Probe reduziert man Jodat und Bromat zu Jodid und Bromid, indem man zu der mit 2 *ccm* n-Schwefelsäure (oder n-Salzsäure) angesäuerten Probe bis zur vollständigen Entfärbung des ausgeschiedenen Jods 1%ige Kaliumbisulfitlösung zutropfen läßt und den kleinen Sulfitüberschuß durch Kochen entfernt, nach dem Erkalten mit $NaHCO_3$ alkalisch macht und schließlich das Jodid mit eingestellter Hypochloritlösung titriert.

Man kann die Reduktion auch durchführen, indem man nach Zusatz von Stärke die Bisulfitlösung bis zum Verschwinden der blauen Jodstärkefarbe zutropfen läßt, hierauf mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit Hypochlorit titriert. $J' + 3\,ClO' = JO_3' + 3\,Cl'$. Dieser Wert wird mit B bezeichnet.

1 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung entspricht 2,917 *mg* JO_3'.

Versuchsergebnisse:

Titer: 10 *ccm* 0,0167 n-KJ-Lösung entsprechen 10,32 *ccm* Hypochloritlösung.

0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Hypochloritverbrauch *ccm*
10	10	10,32
20	20	20,60
30	10	30,98

Die Bromatmenge ergibt sich aus der Differenz A—B. Eine Differenz von 1 *ccm* 0,1 n-Lösung entspricht 2,134 *mg* BrO_3'.

4. Jodat, Bromat und Jodid nebeneinander.

Verfahren I.

In einer Probe des Gemisches bestimmt man das Jodid (A = J'), indem man mit Hypochloritlösung bekannten Gehaltes oxydiert bezw. titriert (vergl. unter **2**, S. 175). In einer zweiten Probe wird die Summe von Jodat und Bromat ($B = JO_3' + BrO_3'$) in üblicher Weise jodometrisch bestimmt. In einer dritten angesäuerten Probe reduziert man das ursprünglich vorhandene Jodat und Bromat mittels 1%iger Kaliumbisulfitlösung (vergl. unter **3**, S. 178) und titriert das ursprünglich vorhandene Jodid und das reduzierte Jodat mit der eingestellten Hypochloritlösung ($C = J' + JO_3'$).

A gibt den Jodidgehalt, A + B — C den Bromatgehalt und C — A den Jodatgehalt an.

Verfahren II.

In einer Probe bestimmt man wie oben das Jodid mittels Hypochloritlösung von bekanntem Gehalt ($A = J'$). In einer zweiten Probe wird $B = JO_3' + BrO_3'$ jodometrisch titriert. Zu einer dritten Probe fügt man die zur Oxydation des Jodids notwendige Hypochloritlösung, verdünnt mit Wasser zu 50 *ccm*, vermischt hierauf mit 50 *ccm* 2 n-Salzsäure, setzt nach 1 Stde. Phenol und Kaliumjodidlösung hinzu (vergl. unter **1**, S. 173) und titriert mit Thiosulfat ($C = J' + JO_3'$). Die Berechnung erfolgt wie beim Verfahren I.

100 *ccm* der Lösungsgemische enthielten:

0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*
50	25	25
20,25	23,85	25,0
22,4	50,0	10,0

20 *ccm* der Probe 1 verbrauchten 0,1 n-Hypochloritlösung *ccm*:

$A = J'$	10,0	4,09	4,45
	9,98	4,05	4,50

20 *ccm* der Probe 2 verbrauchten 0,1 n-Thiosulfatlösung *ccm*:

$B = JO_3' + BrO_3'$.	10,0	9,8	12,0
	10,0	9,77	12,0

20 *ccm* der Probe 3 verbrauchten 0,1 n-Hypochloritlösung *ccm*:

$C = J' + JO_3'$. . .	15,0	8,82	14,50
	15,0	8,86	14,54[1])

In 20 *ccm* der Proben waren somit *ccm*:

A = Jodid	C—A = Jodat	B + A—C = Bromat
10,0	5,0	5,0
4,06	4,77	5,0
4,48	10,0	2,0

5. Jodid neben Bromid.

In neutraler oder alkalischer Lösung oxydiert Permanganat Jodid zu Jodat:

$$J' + 2\,MnO_4' + H_2O = JO_3' + 2\,OH' + 2\,MnO_2.$$

Die Reaktion benutzte M. Gröger[2]) zur Titration von Jodid, indem er dieses mit überschüssiger Permanganatlösung zu Jodat oxydierte, den Überschuß an Permanganat mit etwas Alkohol zerstörte, das Gemisch filtrierte und nach gründlichem Auswaschen des Manganperoxydhydrat-Niederschlages im klaren angesäuerten Filtrat nach Zusatz von Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmte.

[1]) 0,1 n-Thiosulfat-Lösung nach Verfahren II. — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **7**, 52 (1894); vergl. diese Ztschrft. **35**, 209 (1896).

Grögers Methode liefert gute Resultate, hat aber den Nachteil, zeitraubend zu sein. Um das Verfahren abzukürzen, wurde folgende Modifikation erprobt.

In einem Meßkolben mit den Marken 100 und 110 *ccm* fügt man zur abgemessenen Menge der Jodid-Bromidlösung auf dem Wasserbad bei 80° 0,1 n-Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung des Reaktionsgemisches hinzu. Zugabe von etwa 0,5 *g* Kochsalz sowie von etwas Gipswasser beschleunigt die Ausflockung des Manganperoxydhydrats. Der Überschuß an Permanganat wird mit einigen Tropfen Alkohol zerstört, das Gemisch abgekühlt, und bis zur Marke 110 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Schließlich filtriert man 100 *ccm* durch ein Faltenfilter, versetzt mit Jodkalium, säuert an und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 2,115 *mg* J'.

a) Kaliumjodidlösung: 1,307 *g* KJ in 1 *l*. 1 *ccm* enthält 1 *mg* J'. Es wurden gefunden:

KJ-Lösung	0,1 n-Thiosulfat-Lösung		
	für 100	für 110	Sollwert
ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*
10	4,3	4,73	4,72
20	8,55	9,41	9,44
30	12,96	14,26	14,16
40	17,25	18,98	18,88
50	21,50	23,65	23,60

b) Die KJ-Lösung 10fach verdünnt.

Hiervon werden 10 *ccm* (= 1 *mg* J') mit 0,5 *g* KBr und 50 *ccm* Wasser versetzt, mit 5 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung oxydiert und wie oben weiter behandelt; 100 *ccm* Filtrat verbrauchten für das ausgeschiedene Jod 4,30 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung, also für 110 *ccm* 4,73 *ccm*.

c) 0,5 *g* KJ in 100 *ccm* Lösung.

Hiervon wurden 10 *ccm* im Kochkolben mit 40 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung oxydiert; der Überschuß wurde mit 10 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört und durch 5 min langes Kochen der Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd entfernt. Nach dem Abkühlen wurde auf 110 *ccm* aufgefüllt; dann wurden 100 *ccm* abfiltriert. Zusatz von 0,5 *g* NaCl beschleunigt die Körnung des Mangansuperoxydniederschlages und erleichtert die Filtration.

100 *ccm* des angesäuerten Filtrats verbrauchten nach Zusatz von KJ in vier Fällen: 16,40, 16,45, 16,47, 16,40 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Mittelwert: 16,4 *ccm*, für 110 *ccm* demnach 18,04 *ccm* (Sollwert 18,02 *ccm*).

6. Perjodat neben Jodat.

In saurer Lösung wird Perjodat durch Jodid zu Jod reduziert:

$$JO_4' + 7\,J' + 8\,H^{\cdot} = 4\,J_2 + 4\,H_2O \quad \text{(I)}$$

in alkalischer Lösung aber durch Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung:

$$JO_4' + H_2O_2 = JO_3' + O_2 + H_2O$$

unter Sauerstoffabgabe zu Jodat umgesetzt. Hiervon kann man Gebrauch machen, um Perjodat neben Jodat zu bestimmen, indem man nach erfolgter Reduktion das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen vollständig entfernt, zu der abgekühlten Flüssigkeit Kaliumjodid fügt, ansäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad \text{(II)}$$

Aus der Differenz beider Titrationen läßt sich das Perjodat berechnen: (I—II), d. i. J_2 (aus $JO_4' + JO_3'$) — J_2 (aus JO_3') = J_2 (aus JO_4'). Die Differenz von 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 1 *ccm* 0,05 m-Perjodatlösung.

Kaliumperjodatlösung.

a) 20 *ccm* +KJ, angesäuert, verbrauchten 9,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

20 *ccm* +10 *ccm* 2 n-Natronlauge +5 *ccm* 3%ige H_2O_2-Lösung verbrauchten (nach dem Kochen abgekühlt, mit KJ versetzt und angesäuert) 6,75 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

I—II = 9,0 — 6,75 = 2,25; 4 × (I—II) = 9,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung für J_2 (aus JO_4').

Kaliumperjodat und Kaliumjodat.

b) 20 *ccm* KJO_4-Lösung +10 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung, angesäuert und mit KJ versetzt, verbrauchten für das ausgeschiedene Jod 19,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

20 *ccm* der KJO_4-Lösung +10 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung, mit Natronlauge und H_2O_2 wie oben behandelt, verbrauchten, nach dem Ansäuern mit KJ versetzt, 16,75 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

4 (I—II), d. i. (19,0 — 16,75) × 4 = 9,0 *ccm* Thiosulfatlösung für J_2 aus JO_4' und 19,0 — 9,0 = 10 *ccm* für ursprünglich vorhandenes Jodat.

Kaliumperjodat (kryst.). a) 0,719 *g* KJO_4 +20 *ccm* 2 n-NaOH-Lösung +2 *g* KJ wurden im 250 *ccm*-Meßkolben unter Zusatz von Wasser gelöst; die Lösung wurde bis zur Marke aufgefüllt.

Hiervon wurden 25 *ccm* entnommen, mit KJ versetzt und mit Salzsäure angesäuert; es wurden verbraucht 25,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

b) 0,719 *g* KJO_4 +20 *ccm* 2 n-NaOH-Lösung +10 *ccm* 3%ige H_2O_2-Lösung wurden 5 min lang (nach Zusatz von etwas Bimssteinpulver) gekocht; die Lösung wurde abgekühlt, in einen 250 *ccm*-Meßkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden 25 *ccm* entnommen,

angesäuert, mit KJ versetzt; es wurden verbraucht 18,75 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

I — II = 25,0 — 18,75 = 6,25 *ccm*.

Differenz: 6,25 . 4 = 25,0 *ccm* (berechnet 25,0 *ccm*).

c) 0,5 *g* KJO_4 (kryst.) wurden im 250 *ccm*-Meßkolben mit 50 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung, 40 *ccm* n-NaOH-Lösung und 1 *g* KJ versetzt und gelöst. Nach ½ Stde. wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt; dann verbrauchten 25 *ccm* der Mischung, nachdem sie angesäuert und mit KJ versetzt worden waren, 22,40 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

d) 0,5 *g* KJO_4, 50 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung und 40 *ccm* n-NaOH-Lösung wurden mit 10 *ccm* 3%iger H_2O_2-Lösung behandelt und mit etwas Bimssteinpulver versetzt; dann wurde 5 min gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf 250 *ccm* aufgefüllt. 25 *ccm* dieser Lösung verbrauchten nach Zusatz von KJ nach dem Ansäuern 18,05 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

4 (I—II) = 4 (22,40 — 18,05) = 17,4.

KJO_4' = 17,40 *ccm* (Sollwert 17,38 *ccm*).

KJO_3 = (22,4 — 17,4) = 5,0 *ccm* (Sollwert 5,0 *ccm*).

IV.

Zur Bestimmung des Phenols nach der Methode von W. F. Koppeschaar[1]).

Diese Methode beruht bekanntlich auf der Bromierung des Phenols zu Tribromphenol nach der Reaktionsgleichung

$$C_6H_5OH + 3\,Br_2 = 3\,HBr + C_6H_2Br_3OH$$

und der jodometrischen Bestimmung des Bromüberschusses. Eine Modifikation der Methode Koppeschaar ohne Anwendung von Jodid wird folgenderweise ausgeführt.

In 25 *ccm* etwa 0,01 m-Phenollösung löst man 0,5 *g* Kaliumbromid, setzt 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und läßt aus einer Bürette 0,1 n-Kaliumbromatlösung zufließen bis zu bleibender Gelbfärbung durch Brom.

Nach 5 min Stehen in der verschlossenen Flasche fügt man 10 *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung hinzu und titriert mit Bromat bis zu Ende (Indikator Methylorange).

1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 1,567 *mg* Phenol. 25 *ccm* Phenollösung, nach W. F. Koppeschaar bestimmt, verbrauchten 16,5 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung.

In der folgenden Tabelle bedeutet der Ausdruck (B + b) die angewendete Anzahl *ccm* 0,1 n-Bromatlösung vor und nach Zusatz von Arsenit, der Ausdruck (B + b) — 10 den Bromatverbrauch für das Phenol:

[1]) Diese Ztschrft. **15**, 233 (1876).

Phenol-Lösung *ccm*	(B + b)	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	(B + b) — 10	Sollwert
20,0	15,5 + 7,7	10	13,20	13,20
20,0	20,0 + 3,18	10	13,18	13,20
18,0	15,2 + 6,75	10	11,90	11,88
20,9	22,3 + 1,50	10	13,80	13,76
25,0	25,0 + 1,50	10	16,50	16,50
30,0	25,0 + 4,85	10	19,85	19,80

Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfidschwefels.

Von

L. M. Jolson, E. J. Djaditschewa und L. B. Ginsburg[1]).

Staatl. wissenschaftliches Untersuchungsinstitut
zur Erforschung der farbigen Metalle, Moskau.

[Eingegangen am 13. Mai 1937.]

Die einzige Möglichkeit zur schnellen Bestimmung des Sulfidschwefels besteht darin, ihn zu verbrennen und die Verbrennungsprodukte aufzufangen und maßanalytisch zu bestimmen. Diese Art der Bestimmung, die zur Kontrolle in der metallurgischen und chemischen Industrie von großer Wichtigkeit ist, hat als erster W. G. Mixter[2]) vorgeschlagen. Dann folgte K. Zulkowsky[3]), der die Verbrennung im Sauerstoffstrom ausführte und die Verbrennungsprodukte in einer sulfatfreien Natriumbromatlösung auffing. P. Jannasch[4]) leitete den Sauerstoff durch rauchende Salpetersäure und erreichte damit eine vollständige Oxydation des Schwefels.

M. Dennstedt[5]) und seine Mitarbeiter führten die Verbrennung im elektrischen Ofen eigener Konstruktion aus und benutzten zur Absorption Bleisuperoxyd oder auf 300—450° erhitzte Soda. Im Jahre 1929/1930 hat ferner Popow[6]) im Laboratorium der Konstantinower chemischen Fabrik eine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Kohlenkiesen ausgearbeitet, die aber auch auf einer Verbrennung beruht.

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **12**, 212 (1873). — [3]) Ber. d. Österr. chem. Ges. **3**, 2 (1881). — [4]) Journ f. prakt. Chem. **40**, 233, 237 (1889); vergl. diese Ztschrft. **33**, 216, 217 (1894). — [5]) M. Dennstedt, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 1134 (1905). M. Dennstedt und F. Hassler, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 1562 (1905); **19**, 1668 (1906). — [6]) Unveröffentlichte Arbeit.