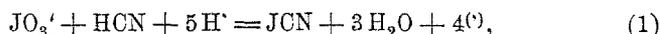
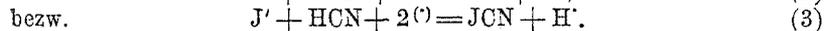
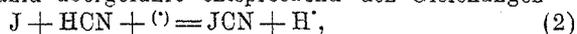


Über neue jodometrische Methoden, die auf der Bildung und Messung von Jodcyanid beruhen, hat Rudolf Lang¹⁾ eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht.

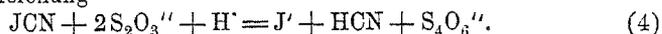
Die beschriebenen Methoden beruhen auf der Titration oxydierbarer Stoffe mit Kaliumjodat in mineral-saurer Lösung bei Gegenwart von Cyanwasserstoff. Die Jodatreduktion vollzieht sich gemäß der Gleichung



doch geht die Reduktion während der Titration bis zu freiem Jod, das sich mit Cyanwasserstoff teilweise zu Jodid umsetzt. Am Ende der Titration ist alles Jod zu Jodcyanid oxydiert und der Endpunkt an dem Verschwinden der Jodstärkereaktion zu erkennen. An diese Oxydation kann unmittelbar die Messung des Jodcyanids mit Thiosulfat angeschlossen werden. Die Genauigkeit der Methode wurde zuerst an Alkalijodid geprüft. Jod und Jodid werden unter obigen Bedingungen durch starke Oxydationsmittel wie Nitrit, Permanganat, Bromat, Jodat und Perjodat quantitativ in Jodcyanid übergeführt entsprechend den Gleichungen



Die beendete Oxydation wird, wie schon erwähnt, mit aller Schärfe durch das Verschwinden der Jodstärkereaktion angezeigt. Jodcyanid allein färbt Stärke nicht, es muss mindestens eine Spur von Jodid vorhanden sein, damit die Jodstärkereaktion auftreten kann. Die Messung des Jods oder Jodids lässt sich nun entweder so durchführen, dass man mit dem Oxydationsmittel als Maßflüssigkeit titriert, oder aber in der Art, dass man das Oxydationsmittel im Überschuss zugibt und nach Entfernung des letzteren das gebildete Jodcyanid mit Thiosulfat bestimmt, gemäß der Gleichung



Ausserdem lassen sich auch beide Methoden nacheinander verwenden. Wird Jodat oder Perjodat zur Oxydation benutzt, so tritt am Ende der Reaktion auch das gesamte Jod dieser Salze als Jodcyanid auf, und zwar findet bei ersterem eine Reduktion des Jods um 4, bei letzterem um 6 Oxydationsstufen statt. Diese Reduktion führt ebenfalls stets über freies Jod. Bedingung für die direkte Titration mit Jodat ist, dass die Folgereaktionen nicht rascher ablaufen als der eigentliche primäre Oxydationsvorgang, da dann die beendete Oxydation nicht durch Entfärbung der Jodstärke angezeigt würde. Man kann aber immer mit überschüssigem Jodat titrieren und den Überschuss in der später zu beschreibenden Weise zurückbestimmen.

Schon L. W. Andrews²⁾ hat Jodat zu oxydimetrischen Bestimmungen benutzt; er oxydiert mit Jodat in stark salzsaurer Lösung, bis das

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229 (1925); **142**, 280 (1925); **144**, 75 (1925). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **61**, 76 (1922).

gesamte Jod in Jodmonochlorid übergeführt ist, was man am Verschwinden der Violettfärbung von zugefügtem Chloroform erkennt. Das Verfahren versagt jedoch in manchen Fällen, in denen die neue Methode zum Ziele führt. Ein Vorteil der letzteren ist auch die Verwendung von Stärke als Indikator.

Bestimmung von Jod in Jodiden. *Methode A.* Die Lösung des Jodids wird in einem lang- und enghalsigen Kolben¹⁾ mit dem gleichen Volumen, mindestens aber mit 50 *ccm* 2,5 n-HCl oder -H₂SO₄ angesäuert, 6—8 *ccm* $\frac{n}{2}$ -KCN und etwas Stärke hinzugefügt und dann 2—3 *g* Harnstoff eingetragen. Nun wird unter Umschwenken $\frac{1}{2}$ mol.-NaNO₂ hinzuge tropft, bis die anfangs auftretende Blaufärbung wieder verschwunden ist. Nach 10—15 Minuten wird mit $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃ titriert.

Methode B. Die Jodidlösung wird mit mindestens 50 *ccm* 2,5 n-HCl oder 4—5 n-H₂SO₄ angesäuert, wie bei *A.* mit KCN und Stärke versetzt und mit $\frac{1}{40}$ mol.-KJO₃ bis zum Verschwinden der anfangs auftretenden Jodstärkereaktion titriert. Zur Kontrolle kann man das gebildete JCN mit Na₂S₂O₃ bestimmen.

Es wurden bei beiden Methoden genaue Werte erhalten. Bromide, Chloride und Nitrate stören nicht. In Gegenwart von Bromiden zeigt die Lösung gegen Ende der Oxydation infolge Bildung von BrCN eine rotbraune Farbe, die bald in die blaue der Jodstärke übergeht. Bei grösseren Bromidmengen dauert dieser Übergang mehrere Minuten, man kann aber schon beim Eintreten der violetten Farbennüance weiter titrieren.

Die KJO₃-Lösung wurde gegen Na₂S₂O₃ eingestellt, wobei mit überschüssigem KJ 6 Atome J frei wurden. Der Oxydationswert des Jodats in Gegenwart von HCN beträgt also nur $\frac{2}{3}$ des so gefundenen Wertes. Bei der Titration des JCN mit Na₂S₂O₃ ist zu beachten, dass $\frac{1}{3}$ des JCN dem Jodat entstammt.

Der Endpunkt ist bei der Titration mit Jodat in HCl-Lösung am schärfsten, in H₂SO₄-Lösung muss man gegen Ende der Titration nach Zusatz eines jeden Tropfens 1—2 Minuten warten. Diesem Übelstand lässt sich durch Zusatz von Chlorid abhelfen. Die Schärfe des Endpunktes wird ferner durch die H⁺-Ionenkonzentration beeinflusst. In HCl-Lösung soll am Ende der Titration die Säurekonzentration wenigstens *n*, in H₂SO₄-Lösung wenigstens 2*n* sein. Die obere Grenze der Säurekonzentration ist nicht besonders zu beachten. Die Titration mit Jodat ist auch bei einem grossen Reaktionsvolumen genau. Auf Stärke wirkt Jodat nicht oxydierend.

Methode C. Man versetzt die Jodidlösung wie bei *A.* mit n-HCl und $\frac{n}{2}$ -KCN und lässt $\frac{n}{10}$ -KMnO₄ zutropfen bis zum fast völligen Farbloswerden der sich anfangs bräunenden Flüssigkeit. Dann gibt man

¹⁾ Bei Anwendung solcher Gefässe wird man durch den sich entwickelnden HCN nicht belästigt oder gefährdet.

Stärke hinzu und titriert bis farblos. Das gebildete JCN kann wieder mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden.

Die Stärke darf erst gegen Ende der Titration zugefügt werden, da sonst KMnO_4 merklich auf die Stärke einwirkt, namentlich in H_2SO_4 -Lösung, und wenn viel Mn^{II} -Salz anwesend ist. Bei geringen Jodidmengen und Abwesenheit von Mn^{II} -Salz spielt ein sofortiger Stärke-zusatz praktisch keine Rolle. Chloride und Nitrate stören nicht, dagegen dürfen keine Bromide vorhanden sein, sie erhöhen den KMnO_4 -Verbrauch bedeutend.

Nach der Methode von N. McCulloch¹⁾, der Jodide bei Gegenwart von HCN in H_2SO_4 -Lösung mit KMnO_4 bis zur bleibenden Rosafärbung titriert, ergeben sich etwas zu hohe Werte.

Das bei den beschriebenen Methoden zu verwendende KCN muss frei von Ferrocyanid sein, 10 *ccm* einer $\frac{1}{2}$ -, mit H_2SO_4 angesäuerten KCN-Lösung sollen mit 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 dauernde Rosafärbung geben.

Bestimmung zweier Oxydationsstufen des Jods nebeneinander.

a) Bestimmung von Jodid neben freiem Jod. Man löst in 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ -KCN, versetzt mit 50 *ccm* 2,5 n-HCl, fügt etwas Stärke hinzu und titriert zuerst mit $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 und dann mit $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Bezeichnet man mit *m* die Anzahl der verbrauchten *ccm* $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 , mit *n* die der $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, so berechnet man das gebundene Jod nach

$$J^{-1} = \left(\frac{5}{2} m - n \right) \cdot \frac{J}{2 \cdot 10^4} g$$

und das freie Jod nach

$$J^0 = \left(m - \frac{3}{2} n \right) \frac{J}{10^4} g.$$

b) Bestimmung von freiem Jod neben positiv einwertigem Jod. Man verfährt wie bei a). Werden *m* *ccm* KJO_3 und *n* *ccm* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht, so berechnet man das freie Jod nach

$$J^0 = m \cdot \frac{J}{10^4} g$$

und das positiv einwertige Jod nach

$$J^{+1} = \left(n - \frac{5}{2} m \right) \cdot \frac{J}{2 \cdot 10^4} g.$$

c) Bestimmung von freiem Jod neben Jodatjod. Man verfährt zunächst wie bei a) und titriert nach Zusatz der Stärke mit $\frac{1}{10}$ - SnCl_2 bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion, die erst im Verlaufe der Titration eintritt, wenn Jodat im Ueberschuss vorhanden

¹⁾ Chem. News. 57, 135 (1888); vergl. diese Ztschrft. 31, 701 (1892).

war. Dann titriert man mit $\frac{1}{40}$ mol.-KJO₃. Die SnCl₂-Lösung muss unmittelbar vor der Analyse gegen die KJO₃-Lösung eingestellt werden.

Wurden m ccm SnCl₂ und n ccm KJO₃ verbraucht, so berechnet man das freie Jod nach

$$J^0 = \left(\frac{3}{5}n - \frac{1}{5}m \right) \cdot \frac{J}{10^4} g$$

und das Jodatjod nach

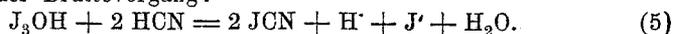
$$J^{+5} = \left(\frac{6}{5}m - \frac{3}{5} \cdot n \right) \cdot \frac{J}{6 \cdot 10^4} g.$$

Titration von Jodat mit Jodid. Bei der Titration von Jodat mit Jodid in Gegenwart von HCN sind die Erscheinungen verschieden, je nachdem man in HCl- oder H₂SO₄-Lösung titriert. In HCl-Lösung tritt das ziemlich stabile JCl auf, und man erhält keinen scharfen Endpunkt; JCl reagiert mit dem ersten überschüssigen Tropfen von KJ unter Bildung von J₃OH, die keine Jodstärkereaktion gibt. J₃OH reagiert zwar mit HCN unter Jod- und Jodidbildung weiter, doch wird J₃OH wegen des überschüssig vorhandenen JCl immer wieder regeneriert. Hat man Jodat in HCl-Lösung bei Gegenwart von HCN mit Jodid zu titrieren, wie das bei Restmethoden der Fall ist, so wird man praktisch so verfahren, dass man überschüssige Jodidlösung bis zum Auftreten der Blaufärbung zufließen lässt und dann mit Jodatlösung zu Ende titriert. Die Konzentration der HCl wird man hierbei aber nicht über $2n$ hinaus gehen lassen.

In H₂SO₄-Lösung lässt sich Jodat bei Gegenwart von HCN direkt mit Jodid titrieren, wenn das Reaktionsvolumen nicht zu gross ist. Der erste überschüssige Tropfen Jodidlösung ruft dauernde Blaufärbung hervor.

Das Verhalten von Cyanwasserstoff gegen Jodmonochlorid und untertrijodige Säure wurde untersucht. Versuche mit Lösungen von JCl, welche mit HCl angesäuert, mit KCN versetzt und nach eingetretener Entfärbung mit Na₂S₂O₃ titriert wurden, zeigten, dass der Na₂S₂O₃-Verbrauch stets ein solcher war, wie er zur Oxydation des Na₂S₂O₃ zu Na₂S₄O₆ erforderlich ist und demnach das JCl vollständig in JCN übergegangen war. Es liess sich weiter erkennen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion ausser von der Massenwirkung des HCN auch von der H⁺-Ionenkonzentration in dem Sinne abhängig ist, dass mit wachsender Acidität die Geschwindigkeit des Vorgangs abnimmt.

Eine Lösung von J₃OH, die sich mit Stärke braunrot färbt, zeigt nach Zufügen von KCN die blaue Farbe der Jodstärke. Untertrijodige Säure spaltet nämlich J ab nach der Gleichgewichtsbeziehung J₃OH = JOH + J₂. Durch Zusatz von HCN wird dieses Gleichgewicht gestört und es ergibt sich durch hintereinander bzw. nebeneinander verlaufende Reaktionen der Bruttovorgang:



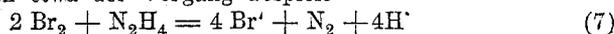
JCN gibt aber mit KJ die Jodstärkereaktion.

Jede Titration mit Jodat lässt sich auf eine Jodbestimmung zurückführen, wenn man den zu bestimmenden Stoff zunächst mit einer der Verbindungsformen des positiv einwertigen Jods, JCl, JCN oder JOH, oxydiert, wobei das in äquivalenter Menge frei werdende Jod mit KJO_3 titriert werden kann. Hierdurch wird die Anwendbarkeit der Jodatmethoden erweitert. Die Herstellung und Verwendung entsprechender Lösungen des positiv einwertigen Jods wird später besprochen.

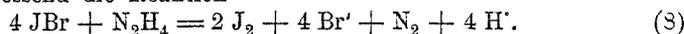
Bromoxydimetrisches Verfahren. Bei dieser Art der Ausführung, welche eine rasche Oxydation und eine Bromierung wie bei der Bestimmung von HCN und HCNS erreichen lässt, wird zunächst in salzsaurer bromidhaltiger Lösung bei Abwesenheit von HCN durch KJO_3 -Lösung nach der Gleichung:



Brom in Freiheit gesetzt, das zur unmittelbaren Einwirkung gelangt. Der Br_2 -Überschuss wird dann mit As_2O_3 , $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ oder KJ zurücktitriert, wobei sich etwa der Vorgang abspielt

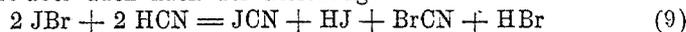


und anschliessend die Reaktion

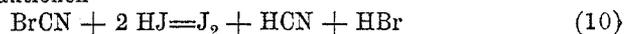


Jetzt setzt man mit HCN um und titriert bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion mit KJO_3 .

Von Bedeutung für die Jodtitrationen ist das Verhalten von JBr gegen HCN. Während JCl durch HCN unter Bildung von JCN + HCl stets vollständig entfärbt wird, zeigt JBr zum grössten Teil ein analoges Verhalten, indem sich JCN + HBr bildet; ein geringerer Teil reagiert aber auch nach der Gleichung



und den Folgereaktionen



Dieses Verhalten beweist, daß JBr im Gegensatz zu JCl in wässriger Lösung zum Teil dissoziiert ist.

Ein Einfluss der Bromidkonzentration auf die Titrationsergebnisse lässt sich selbst bei grösseren Bromidmengen nicht feststellen, da die Reaktion (9) in keinem praktisch zum Ausdruck kommenden Maße ablaufen kann. Auch bei dem bromoxydimetrischen Verfahren wird das JBr nach Zusatz von KCN rasch in JCN übergehen, ohne dass sich die Reaktion (9) störend bemerkbar macht. Immerhin dürfen in 2 n- H_2SO_4 -Lösung nicht mehr als 0,3 g, in n-HCl-Lösung nicht viel mehr als 1 g KBr in 100 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit vorhanden sein, wenn man noch genaue Titrationsergebnisse erzielen will. Die Verhältnisse sind demnach in HCl-Lösung günstiger. Eine Oxydation mit JCl in Gegenwart von HCN und grösseren Mengen Bromid darf nicht durchgeführt werden, sondern muss mit JCN erfolgen, das auf Bromide nicht einwirkt. Weitere Störungen bei den Titrationen

mit KJO_3 können sich bei zu hoher HCl - und zu geringer HCN -Konzentration ergeben. Bei der HCl -Konzentration von 4 n war eine solche von $\frac{1}{15}$ - HCN nötig, während in n- HCl -Lösung eine HCN -Konzentration von $\frac{1}{150}$ genügte, um scharf und rasch austitrieren zu können. Hohe H_2SO_4 -Konzentration macht keine Vermehrung der HCN -Menge erforderlich.

Eine nicht zu beseitigende Störung entsteht für die Titrationsen mit KJO_3 durch anwesende Silber- und Quecksilbersalze. Es kann aber in Gegenwart von Hg^{II} -Salzen, abgesehen von HgBr_2 , nach der Methode von Andrews titriert werden.

Bereitung von Lösungen des positiv einwertigen Jods.

Jodmonochlorid. Es wurde $\frac{1}{2}$ l einer roh $\frac{1}{2}$ mol.- JCl -Lösung in der Art hergestellt, dass man 27,7 g KJ , in wenig H_2O gelöst, in einen Messkolben, der 400 ccm HCl (1:1) enthielt, brachte und eine konzentrierte wässrige Lösung von 17,5 g KJO_3 zufließen liess. Nun wurden 10 ccm CHCl_3 hinzugefügt und mit einer $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 -Lösung tropfenweise versetzt, bis nach dem Durchschütteln das CHCl_3 vollständig entfärbt war. Die so bereitete, auf $\frac{1}{2}$ l gebrachte Lösung war unbegrenzt haltbar.

Jodcyanid. Zur Herstellung von dessen Lösung gibt man zu 10 ccm der $\frac{1}{2}$ mol.- JCl -Lösung 15 ccm $\frac{1}{2}$ mol.- KCN , oder, um die Konzentration nicht zu ändern, 0,5 g festes Salz. Nach Entfärbung der Lösung ist alles JCl in JCN übergeführt. Eine chloridfreie $\frac{1}{5}$ mol.- JCN -Lösung für besondere Fälle wurde durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen KJ und KJO_3 in Gegenwart von verdünnter H_2SO_4 und überschüssigem HCN bereitet.

Unterjodige Säure. Man erhält deren Lösung aus JCl durch Alkalischemachen mit Lauge. Die Verwendung der so bereiteten Lösung zu Oxydationszwecken ist jedoch auf solche Fälle zu beschränken, in welchen die Oxydation bei Zimmertemperatur und rasch vor sich geht, da anderenfalls die nachfolgende Titration mit KJO_3 zu hohe Werte ergibt. Die Hypojoditlösung zeigt mitunter eine bedeutende Abnahme des Oxydationswertes, die mit der Temperatur und der Alkalität zunimmt.

Bestimmung von Jodidjod in Gegenwart von Schwermetallen.

a) *Ferrijodid.* Die $\frac{1}{20}$ mol.- KJ -Lösung wurde mit überschüssigem $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ versetzt, mit 5 ccm sirupöser H_3PO_4 angesäuert, mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ - KCN und etwas Stärke versetzt und langsam mit $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 bis zum Aufhellen der Blaufärbung titriert. Dann wurden 25 ccm 2,5 n- HCl zugegeben und austitriert.

Die H_3PO_4 verhindert die Bildung von Fe^{II} . Das gegen Ende der Titration zur Erzielung eines scharfen Endpunktes nötige Ansäuern mit HCl hat keine störende Nebenwirkung mehr. Bei Anwesenheit von

FeII-Salzen ist die KCN-Lösung vor dem Zufügen stets entweder anzusäuern oder auf wenigstens $\frac{n}{10}$ zu bringen, um die Bildung von störendem Berlinerblau zu verhindern. Man kann FeJ_3 auch von vornherein in HCl-Lösung titrieren, wenn man zunächst mit JCl versetzt und wie bei Fe^{II} -Salz verfährt. Sind aber Bromide zugegen, so muss man in H_3PO_4 -Lösung arbeiten und wird nach Methode A¹⁾ verfahren können.

b) *Cuprojodid* lässt sich glatt mit KJO_3 titrieren, wobei die Summe von Cu^{I} und J' angezeigt wird. Schliesst man hieran in oxalsaurer Lösung eine Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, so ergibt sich nach Abzug der Hälfte $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 die dem Jodid entsprechende Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Man wird auch gleich in oxalsaurer Lösung mit Nitrit oxydieren und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrieren können.

c) *Bleijodid* ergibt, in salzsaurer, HCNhaltiger Lösung mit KJO_3 titriert, etwas zu niedrige Resultate. Genaue Ergebnisse werden erzielt, wenn das PbJ_2 in etwas Lauge gelöst, mit überschüssigem JCl oxydiert und nach Zusatz von KCN und Stärke mit KJO_3 titriert wird. Eine genaue Bestimmung lässt sich auch so durchführen, dass man das PbJ_2 in $n\text{-HNO}_3$, KCNhaltiger Lösung mit NaNO_2 oxydiert, den Nitritüberschuss mit Harnstoff zerstört und nach Zusatz von KJ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Theoretische Werte wurden ferner erhalten, wenn das PbJ_2 in $n\text{-HNO}_3$ -Lösung nach KCN- und Stärkezusatz mit KJO_3 bis zum Hellerwerden der Blaufärbung und nach nun erfolgter Zugabe von 1—2 g NaCl scharf austitriert wurde.

d) *Quecksilberjodid* lässt sich direkt nach Andrews mit KJO_3 titrieren. Bei Gegenwart von Bromiden löst man in KCN, bringt auf eine HCl-Konzentration von etwa 2 n und eine Bromidkonzentration von 0,5—1 g KBr für 100 *ccm*, fügt etwas Stärke hinzu und oxydiert tropfenweise mit $\frac{1}{2}$ mol.-Nitritlösung. Zu der schliesslich farblos gewordenen Lösung setzt man noch 5 *ccm* NaNO_2 zu, lässt 15 Minuten verschlossen stehen, trägt 3—5 g Harnstoff ein, fügt nach weiteren 45 Minuten 2 g KJ zu und titriert mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Grössere Mengen Hg verzögern jedoch die Oxydation des Jodids. Es wird daher in solchen Fällen zweckmässig sein, das Hg zu entfernen, was durch Reduktion der cyanalkalischen, mit Lauge versetzten Lösung des HgJ_2 mit HCOH in der Kälte oder mit H_2O_2 in der Hitze geschehen kann. Nach einer Reduktion mit HCOH ist das Jodid nur durch Titration mit KJO_3 , nicht aber mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu bestimmen.

e) *Silberjodid*. Es ist am vorteilhaftesten, das Jodid erst nach Entfernung des Ag zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die cyanalkalische, nitratfreie $\frac{n}{20}$ -AgJ-Lösung mit NaOH und einigen Stückchen granuliertem, eisenfreiem Zn gekocht, nach beendeter Reduktion filtriert, zuerst mit H_2O , schliesslich mit verdünnter HCl ausgewaschen und das Filtrat mit HCl angesäuert. Die Titration mit KJO_3 konnte nun vor-

¹⁾ Dieses Referat S. 43.

genommen werden. In Gegenwart von Nitrat wird man, da sich bei der Reduktion Nitrit bildet, das angesäuerte Filtrat mit NaNO_2 oxydieren und die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Methode anwenden.

Bestimmung von Arsen und Antimon.

Titration von As^{III} -Salzen. Eine durch Auflösen von As_2O_3 in verdünnter heisser H_2SO_4 bereitete $\frac{1}{20}$ mol.- As^{III} -Lösung (5—41 *ccm*) wurde nach dem Ansäuern mit einem gleichen Volumen 2,5 n-HCl, Zufügen von 5 *ccm* $\frac{n}{2}$ -KCN und etwas Stärke mit $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 titriert. Die gleichen Titrations wurden ausserdem bei Gegenwart von 0,5—1 g KBr auf 100 *ccm* Volumen und nach dem Ansäuern mit 5 n- H_2SO_4 anstatt HCl ausgeführt, in letzterem Falle auch unter Zusatz von 1—2 g NaCl auf 100 *ccm*. In allen Fällen war der Endpunkt scharf und genau, nur in chloridfreier H_2SO_4 -Lösung musste gegen Ende sehr langsam titriert werden. Auch in einem grossen Volumen (700 *ccm*) liessen sich 10 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- As^{III} -Lösung bei n-HCl-Konzentration genau titrieren. Bei sehr geringen As-Mengen waren dagegen die Ergebnisse stark von der Konzentration des As^{III} -Salzes sowie der HCl abhängig. In Gegenwart von Bromid konnten noch 1,5 *ccm* As-Lösung bei einem Volumen von 60 *ccm* und 2 n-HCl genau titriert werden. Bei geringerer HCl-Konzentration, und zwar bei n-HCl erwies sich noch 1 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- As^{III} -Lösung in 50 und $\frac{1}{2}$ *ccm* in 25 *ccm* Flüssigkeit bestimmbar.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung geringer As-Mengen können behoben werden durch Oxydation mit überschüssigem KJO_3 , welches dann zurück zu titrieren ist; ferner durch ein Differenzverfahren, indem man der zu titrierenden Lösung eine gemessene Menge Jodid oder As^{III} -Salz zusetzt; schliesslich ist eine direkte Titration nach vorangegangener Oxydation mit JCl oder JCN stets möglich. Schon G. S. Jamieson¹⁾ hat dreiwertiges Sb mit JCl oxydiert. Es wurden 0,5—2,5 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- As^{III} in einem Flüssigkeitsvolumen von 200 *ccm* und n-HCl-Konzentration mit 5 *ccm* der obigen JCl-Lösung versetzt, dann 10 *ccm* $\frac{n}{2}$ -KCN zugefügt; nach Stärkezusatz wurde mit KJO_3 titriert. Die gefundenen Werte stimmten mit den angewandten Mengen sehr gut überein. Gleich günstige Ergebnisse wurden in Gegenwart von 1 g KBr auf 100 *ccm* Lösung erzielt; 0,5—20 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- As^{III} wurden hierbei mit 5 *ccm* $\frac{n}{2}$ -JCN oxydiert. Die Oxydation mit JCl verläuft rascher als die mit JCN; in letzterem Falle musste, wenn wenig As vorhanden war, einige Minuten auf das Erscheinen der Jodstärkereaktion gewartet werden, es konnte jedoch dann stets gleich titriert werden.

In betreff des *Einflusses von Ferri- und Ferroeisen* auf die Titration von As-Sulfat wurde festgestellt, dass selbst eine hohe Fe^{III} -Salzkonzentration bei langsamer Titration keine Störung bewirkt, da das sich bildende Jodid nur eine kleine Konzentration erreicht. Auch Fe^{II} -Salz ist bei der Titration in H_2SO_4 -Lösung ohne jeden Ein-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 57, 564 (1918).

fluss, in n-HCl-Lösung ergibt sich ein zu hoher KJO_3 -Verbrauch. Die Genauigkeit der Titration in H_2SO_4 -Lösung und die Schärfe des Endpunktes bei Gegenwart von Chlorid kann dadurch vereinigt werden, dass man die Titration bei Abwesenheit von Chlorid beginnt und letzteres erst gegen Ende zusetzt.

Resttitration mit As^{III} -Salz. Die Rücktitration von KJO_3 mit As_2O_3 ist in HCl-Lösung auszuführen. Man lässt $\frac{1}{20}$ mol.- As^{III} in Anteilen von $\frac{1}{2}$ —1 ccm zu der KJO_3 -Lösung fließen, bis die rotbraune Stärkefärbung einen Überschuss von As^{III} anzeigt; hierauf erfolgt alsbald Umsetzung mit schon vorhandenem oder nun zuzusetzendem KCN unter Jodstärkebildung und Austitrieren auf Farblos.

Titration von Sb^{III} -Salz. SbCl_3 -Lösungen sowie H_2SO_4 -Brechweinsteinlösungen verhielten sich bei der Titration mit KJO_3 wie As^{III} -Salze.

Bestimmung von Kupfer.

Die Methode beruht auf der Reduktion ammoniakalischer Cu^{II} -Salzlösung mit KCN und Titration des Cu^{I} in mineralaurer Lösung mit KJO_3 . Schon früher wurde von Lang¹⁾ eine Jodrestmethode angegeben, bei der Cu^{I} oxydiert und gemessen wurde.

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ ist durch KJO_3 nicht direkt oxydierbar, es wird aber leicht angegriffen, wenn wenigstens die Hälfte des Cu an J gebunden ist. Von überschüssigem JCl sowie JCN wird es rasch oxydiert. Es ist somit die Möglichkeit sowohl eines Differenz- bzw. Restverfahrens, als auch eines direkten Verfahrens gegeben.

Restverfahren. 10 ccm CuSO_4 (0,3064 g Cu/50 ccm) wurden ammoniakalisch gemacht, mit KCN entfärbt und hierauf mit 30—50 ccm 5 n- H_2SO_4 angesäuert. Nun fügte man aus einer Bürette etwa das gleiche Volumen $\frac{1}{20}$ mol.-KJ zu, als CuSO_4 angewandt worden war, und titrierte nach Stärkezusatz mit KJO_3 , bis der Cu^{I} -Niederschlag gelöst war. Blieb beim Aufhellen der Blaufärbung noch ungelöstes, flockiges $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ zurück, so fügte man neuerdings KJ hinzu und titrierte wieder. Die nun klare Lösung wurde sodann mit 10 ccm 2,5 n-HCl versetzt und scharf austitriert.

Die gefundenen und berechneten Werte stimmen gut überein. Es konnte auch HCl zum Ansäuern verwendet werden, doch durfte, von der bleibenden Ausfällung des $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ an, zunächst nicht mehr als 10 ccm 2,5 n-HCl zugefügt werden, erst gegen Ende der Titration liess sich die HCl beliebig vermehren. Fe^{III} stört nicht, wenn vor dem NH_4OH -Zusatz mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ versetzt und nach der Reduktion mit H_3PO_4 angesäuert wird. Die dann wie oben ausgeführte Titration wird in HCl-Lösung beendet.

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **120**, 181 (1922).

Direktes Verfahren. Die ammoniakalische Cu^{II} -Lösung wurde mit mindestens 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ -KCN entfärbt; ein genügender KCN-Ueberschuss zur Ueberführung von JCl in JCN muss vorhanden sein ¹⁾. Dann wurde mit 2,5 n-HCl vorsichtig angesäuert und von dem Punkte an, wo $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ bleibend ausfiel, noch 5—10 *ccm* Säure zugefügt. Nun versetzte man mit 5—10 *ccm* des obigen JCl, worauf sich das $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ auflöste. Jetzt wurde mit KJO_3 unter Stärke- und eventuell weiterem HCl-Zusatz titriert. Bei Gegenwart von KBr muss statt mit JCl mit 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ mol.-JCN oxydiert werden, was mehr Zeit beansprucht.

Wird die chloridfreie Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, so ist eine Begrenzung des Säurezusatzes nicht notwendig. Nitrate stören nicht. Wichtig ist die Anwendbarkeit der Methode in Gegenwart der meisten Metalle. Die fremden Metallsalze müssen nur in Lösung gehalten werden, um das Ausfallen des $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ gut beobachten zu können. Dies geschieht am besten mittels $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Fe^{III} - und Mn^{II} -Salz lösen sich darin etwas schwer, leicht dagegen auf Zusatz von NH_4OH ²⁾. Pyrophosphat wird bei Gegenwart von Fe^{III} zudem die Bildung von $\text{Fe}(\text{CN})_3$ verhüten. Die Fällung einzelner, zweiwertiger Metalle wird sich jedenfalls auch durch NH_4 -Salz verhindern lassen ²⁾.

Die fremde Schwermetallsalze enthaltende CuSO_4 -Lösung wurde mit einer Lösung von 2—3 g kryst. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ versetzt und NH_4OH zuge tropft, bis sich die ausgefallenen Pyrophosphate eben gelöst hatten. Dann wurde mit KCN reduziert und wie oben weiterverfahren.

Über die einzelnen Versuche ist folgendes zu bemerken: 1. Blei. Die Lösung blieb klar, obwohl Sulfat vorhanden war. 2. Eisen. Die Lösung muss phosphorsauer sein und auch der HCl-Gehalt des JCl durch Phosphat gedeckt sein, wozu bei Anwendung von 5 *ccm* JCl das anfänglich zugesetzte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ausreicht. Die Titration ist jedoch in HCl-Lösung zu beenden. 3. Kobalt. Nach der Reduktion mit KCN wurde etwas H_2O_2 zuge tropft, um das $\text{Co}(\text{CN})_2$ rasch zu oxydieren. Zur Zersetzung des überschüssigen H_2O_2 fügte man dann 1 *ccm* 40%igen HCOH hinzu und versetzte nach der Oxydation mit JCl mit noch etwas angesäuerter KCN-Lösung. Die Titration konnte nicht in klarer Lösung durchgeführt werden, da grünliches Cuprikobaltcyanid ausfiel; sie wurde bei einem Volumen von 400 *ccm* beendet, um das Verschwinden der Blaufärbung gut beobachten zu können. 4. Mangan. Es darf nur soviel NH_4OH angewandt werden, daß eben Lösung eintritt, andernfalls bildet sich etwas Mangandioxydhydrat, das beim Ansäuern oxydierend wirken würde.

Da die Methode auch in Gegenwart anderer Schwermetalle zu guten Ergebnissen führt, wird man sie vorteilhaft bei der Analyse von Lagermetall benutzen können.

¹⁾ Es dürfen nur reinste KCN-Präparate verwendet werden. — ²⁾ Ztschft. f. anorg. Chem. 120, 181 (1922).

Bestimmung von Eisen.

Ferroeisen. Fe^{II} kann durch direkte Titration mit KJO_3 bestimmt werden, wenn man zuvor mit JCl oxydiert. 10—25 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ - $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung wurden mit 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ mol.- JCl versetzt, das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen, dann 10 *ccm* HCl (1:1) und etwas Stärke zugefügt und mit KJO_3 titriert, bis die dunkelbraune Lösung sich aufhellte; nun wurden 15 *ccm* $\frac{1}{2}$ -, vorher angesäuerter KCN -Lösung zugesetzt und nach Eintreten der Jodstärkereaktion scharf autitriert. Wurde das Cyanid unmittelbar vor der Titration zugefügt, so war der KJO_3 -Verbrauch etwas zu niedrig; gegen Ende der Titration, etwa 2 *ccm* vor Erreichung des Endpunktes, ist der Cyanidzusatz aber ohne Belang.

Rascher als durch JCl wird Fe^{II} durch JOH oxydiert. Man fügte zu der Fe^{II} -Salz-Lösung 5 *ccm* JCl , machte mit 15 *ccm* 10⁰/₁₀iger NaOH alkalisch und säuerte sofort wieder mit 15 *ccm* HCl (1:1) an. Nach Zusatz von Stärke titrierte man nun wie zuvor angegeben.

Ebenso rasch ist das oben beschriebene bromoxydimetrische Verfahren ausführbar. Man gibt zu $\frac{1}{10}$ - FeSO_4 (10-40 *ccm*), die sich in einem lang- und enghalsigen Kolben befindet, 1 *g* KBr und 20 *ccm* HCl (1:1) und läßt hierauf überschüssige KJO_3 einfließen. Nun titriert man mit As^{III} oder Hydrazinsulfat wie früher beschrieben zurück.

Ohne Bromidzusatz braucht die Oxydation des Fe^{II} mit überschüssigem KJO_3 lange Zeit.

Ferrieisen. Die Bestimmung von Fe^{III} gelang in H_2SO_4 -Lösung in folgender Weise: 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ wurden mit 40 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- KJ und 50 *ccm* 5n- H_2SO_4 versetzt, auf 300 *ccm* verdünnt und gekocht, bis die Lösung völlig farblos geworden war. Dann wurde abgekühlt, mit 25 *ccm* $\frac{1}{10}$ - KCN und etwas Stärke versetzt und der KJ -Überschuss mit KJO_3 titriert, wobei man gegen Ende der Titration 2 *g* NaCl zufügte.

Bestimmung von Arsen, Kupfer und Eisen nebeneinander.

Die Bestimmung von As^{III} - und Fe^{II} -Sulfat nebeneinander kann man folgendermaßen vornehmen: Die 2n- H_2SO_4 -Lösung von 10—30 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ und 30—10 *ccm* $\frac{1}{10}$ - FeSO_4 wird mit 12 *ccm* $\frac{1}{10}$ - KCN und Stärke versetzt und langsam mit KJO_3 titriert, bis die Blaufärbung sich aufzuhellen beginnt. Nach Zufügen von 2 *g* NaCl titriert man auf farblos. Hierdurch ist As bestimmt. Jetzt gibt man 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ mol.- JCl hinzu, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde verschlossen stehen und schliesst eine neue Titration mit KJO_3 an, durch welche Fe bestimmt wird.

Verwendet man von vornherein mehr KCN , so muss der grösste Teil vor der zweiten Titration durch einen raschen CO_2 -Strom beseitigt werden, da andernfalls je nach den Mengenverhältnissen alles oder ein Teil des JCl in JCN übergeht und dadurch gegen Fe^{II} unwirksam wird.

Bei sehr geringen As-Mengen gelten die oben aufgestellten Regeln und man hat mit chloridfreiem JCN zu oxydieren.

Fe^{II} lässt sich anschliessend an die Titration des As nach Zusatz von etwas MnSO₄ rascher mit KMnO₄ titrieren, man erhält nur dann etwas zu hohe Werte, die durch den anwesenden HCN verursacht werden.

Bestimmung von As^{III}- und Fe^{III}-Sulfat nebeneinander.

Diese Salze erhält man beim Auflösen von Legierungen oder Erzen in konzentrierter H₂SO₄. Um nun zu FeSO₄ zu gelangen, müsste man das Fe₂(SO₄)₃ reduzieren, was hier zweckmässig in schwach saurer Lösung mit SO₂ erfolgen kann. Man stumpft die freie Säure mit NH₄OH oder Na₂CO₃ ab, versetzt mit etwas Na₂SO₃, nimmt eine auftretende dunkelbraune Färbung mit verdünnter H₂SO₄ weg und erhitzt bis zum Vertreiben der SO₂ im CO₂-Strom. Die Titrationsergebnisse für As und Fe entsprachen dann der Theorie. Vorhandenes CuSO₄ beschleunigt die Reduktion des Fe^{III}, es muss aber in solchem Falle schon vor dem Sulfitzusatz mit dem Einleiten von CO₂ begonnen werden. Nach Fr. L. Hahn¹⁾ lässt sich Fe^{III}-Sulfat auch in starker H₂SO₄-Lösung mit einer geringen Menge Cu₂J₂ reduzieren, wenn das freiwerdende J₂ immer wieder gebunden wird.

Fe kann in einer besonderen Probe auch so bestimmt werden, dass man zu der H₂SO₄-Lösung etwas CuSO₄, dann KJ und Stärke zugibt, mit Na₂SO₃ versetzt, bis keine Blaufärbung mehr auftritt, und nach KCN-Zusatz mit $\frac{1}{40}$ mol.-KJO₃ auf einen Tropfen genau oxydiert, wobei man gegen Ende NaCl zusetzt; das Fe ist nun mit KJO₃ oder KMnO₄ titrierbar.

Bestimmung von As^V- und Fe^{III}-Salz nebeneinander.

Die durch oxydierende Behandlung von Metallen etc. erhaltenen Salze führt man durch Abdampfen mit H₂SO₄ in Sulfate über, wobei sich nach K. K. Järvinen²⁾, im Falle HCl vorhanden ist, die Verflüchtigung von AsCl₃ dadurch vermeiden lässt, dass man wenigstens halb soviel konz. HNO₃ zusetzt, als konz. HCl zugegen ist. Hierauf kann man in der konzentrierten H₂SO₄-Lösung As^V durch reines granuliertes Zn, besser durch Zn-Staub oder Cu-Pulver zu As^{III} reduzieren, ohne dass AsH₃-Entwicklung auftritt. Das hierbei unverändert bleibende Fe^{III} muss nach dem Verdünnen und dem Abstumpfen der Säure dann mit SO₂ in oben beschriebener Weise reduziert werden, um As und Fe nacheinander titrieren zu können.

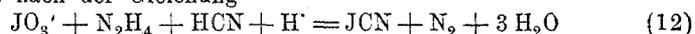
Bestimmung von Arsen, Kupfer und Eisen nebeneinander.

Nach dem Vorstehenden sind As und Fe in einer Probe nacheinander bestimmbar, während Cu in einer besonderen Probe mit KJO₃ titriert werden kann. Es lassen sich aber auch alle drei Metalle in einer Probe nacheinander titrieren. Hierbei wurden je 10 ccm

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 56, 598 (1923). — ²⁾ Diese Ztschrft. 62, 184 (1923).

$\frac{1}{20}$ mol.- $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$, $\frac{n}{10}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ und $\frac{n}{10}$ - CuSO_4 zunächst mit SO_2 wie oben reduziert und nach stärkerem Ansäuern mit H_2SO_4 das As mit KJO_3 titriert. Es folgte die Titration des Fe mit KMnO_4 . Dann wurde in einer Porzellanschale bis zum Abrauchen eingedampft, um JCN sicher ganz zu verflüchtigen, und in einen enghalsigen Kolben übergespült. Nach Zusatz von 2 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ tropfte man NH_4OH hinzu, bis sich der ausgefallene Niederschlag eben gelöst hatte, und bestimmte das Cu nach dem früher angegebenen direkten Verfahren.

Bestimmung von Hydrazin. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ verhält sich gegen HJO_3 in Gegenwart von HCN ganz analog dem As^{III} -Sulfat und es kann unter denselben Bedingungen wie letzteres bestimmt werden. An die Titration mit KJO_3 kann eine solche mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ angeschlossen werden. Dies wird bei grösseren N_2H_4 -Mengen zweckdienlich sein. So wurden 0,12—0,31 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ in n-HCl-Lösung nach Zusatz von 5—10 *ccm* $\frac{n}{2}$ -KCN und Stärke mit KJO_3 auf 1 Tropfen genau oxydiert und hierauf das nach der Gleichung



gebildete JCN ohne Zusatz von KJ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Die erhaltenen Werte entsprechen der Theorie, und es ist durch diese Methode ein Weg gegeben, um $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ als Titersubstanz für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ benutzen zu können.

Bestimmung von Hydrazin und Hydroxylamin nebeneinander. Beide Stoffe können derart bestimmt werden, dass man in einer Probe ihre Summe nach A. Kurtenackers¹⁾ Bromatverfahren ermittelt, während in einer zweiten Probe das N_2H_4 nach Reduktion des NH_2OH mittels Fe^{II} durch Titration mit KJO_3 gemessen wird. Die Reduktion wird am besten bei NaHCO_3 -Alkalität vorgenommen. Man machte die mit 0,15 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ versetzte $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bicarbonatalkalisch, streute 2,5 g Mohrsches Salz ein, schwenkte 1 Minute lang um und säuerte mit 50 *ccm* 5n- H_2SO_4 an. Nach KCN- und Stärkezusatz wurde mit KJO_3 titriert und gegen das Ende 2 g NaCl zugefügt. Es zeigte sich indessen, dass NH_2OH , wenn seine Konzentration nicht zu gross ist, die N_2H_4 -Titration nicht beeinflusst, da es mit KJO_3 , dann auch mit JCN und J_2 in H_2SO_4 -Lösung nur langsam reagiert. Es erschien daher möglich, N_2H_4 und NH_2OH mit befriedigender Genauigkeit in einer Probe zu bestimmen. Man wird aber bei der N_2H_4 -Bestimmung zweckmässig so verfahren, dass man in einer Vorprobe bei 1—2 g NaCl in 100 *ccm* mit KJO_3 titriert und in der Hauptprobe diese Chloridkonzentration erst 0,3 *ccm* vor Ende der Titration erzeugt.

An die N_2H_4 -Bestimmung neben NH_2OH lässt sich die Bestimmung des letzteren nach der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ -Methode anschliessen. Zuvor muss jedoch das noch in Lösung befindliche JCN entfernt werden. Dies

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 62, 57 (1923).

geschieht in folgender Weise. In der titrierten Lösung wird mit Sulfit von höchstens $\frac{1}{10}$ -Konzentration, das man aus einer Bürette oder einem Tropftrichter mit feiner Spitze zufließen lässt, das JCN auf 1 Tropfen genau zu Jodid reduziert, was sich am Verschwinden der Stärkereaktion erkennen lässt. Das gebildete Jodid, das aus der verbrauchten KJO_3 -Menge berechnet werden kann, fällt man mit der erforderlichen Menge $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 aus und verwendet etwa $\frac{1}{2}$ ccm Ag-Lösung mehr.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen:

a) Bestimmung des Hydrazins. 10—40 ccm $\frac{1}{40}$ mol.- $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und 10—20 ccm $\frac{1}{20}$ mol.- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ wurden in einem 500 ccm fassenden Kochkolben mit 50 ccm 5n- H_2SO_4 , 5 ccm $\frac{1}{2}$ -KCN und etwas Stärke versetzt und auf 150 ccm gebracht. Hierauf wurde unter Umschwenken absatzweise $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 einfließen gelassen, und zwar 0,3 ccm weniger als zur vollständigen Oxydation des N_2H_4 nötig gewesen wäre. Nach Zugabe von 2 g NaCl wurde dann scharf austitriert.

b) Bestimmung des Hydroxylamins. Das entstandene JCN wurde, wie oben beschrieben, reduziert und das Jodid mit wenig überschüssigem $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 gefällt. Jetzt wurde mit 30 ccm gesättigter $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ -Lösung versetzt, acht Minuten zum Sieden erhitzt, abgekühlt und nach Zusatz von etwas MnSO_4 mit KMnO_4 titriert.

Die N_2H_4 -Werte waren genau, die Ergebnisse für das NH_2OH um 0,05 ccm zu hoch, was offenbar auf nicht völlig entfernten Cyanwasserstoff zurückzuführen ist.

Bestimmung von Selen. Der Verfasser weist auf die Arbeit von W. Strecker und Lori Schartow¹⁾ hin und bemerkt, dass man auch gute Ergebnisse erzielt, wenn man SeO_2 in n- bis 2 n- H_2SO_4 -Lösung mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ reduziert und, ohne zu filtrieren, den Überschuss des letzteren mit KJO_3 zurücktitriert. Stärkere H_2SO_4 -Lösungen und n-HCl-Lösungen ergeben Unterwerte.

25 ccm $\frac{1}{40}$ mol.- K_2SeO_3 wurden mit 35 bis 50 ccm $\frac{1}{40}$ mol.- $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ versetzt, auf n- bis 2 n- H_2SO_4 -Konzentration gebracht und fünf Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen gab man 2 g NaCl, 5 ccm $\frac{1}{2}$ -KCN, etwas Stärke hinzu und titrierte mit KJO_3 , bis die Farbe der Jodstärke nach Grau umschlug.

Versuche, Lösungen von Selencyankalium mit KJO_3 direkt zu titrieren, sind noch nicht abgeschlossen.

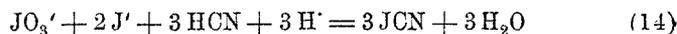
Bestimmung von Cyanwasserstoff. HCN ist am einfachsten durch Bromierung zu bestimmen, wie schon E. Schulek²⁾ gezeigt hat. Lang fand, dass die Bromierung des HCN auch in stark salzsaurer Lösung quantitativ verläuft, so dass zu seiner Bestimmung das früher angegebene bromoxydimetrische Verfahren³⁾ anwendbar ist.

¹⁾ Diese Ztschrft. 64, 218 (1924). — ²⁾ Diese Ztschrft. 62, 338 (1923). — ³⁾ Dieses Referat S. 46.

Die $\frac{1}{20}$ mol.-KCN-Lösung (10—30 *ccm*) wurde in einen Messkolben gebracht, 1 *g* KBr zugefügt, mit 20 *ccm* HCl (1 : 1) angesäuert, $\frac{1}{40}$ mol.-KJO₃ im Überschuss zugesetzt und verschlossen. Nach einer Minute gab man Stärke zu und liess $\frac{1}{40}$ mol.-N₂H₄·H₂SO₄ in Anteilen zu $\frac{1}{2}$ *ccm* zufließen, bis die Flüssigkeit dauernd rotbraun blieb. Man brachte nun auf 100 *ccm*, fügte 10 *ccm* $\frac{n}{2}$ -KCN zu, worauf sich die Lösung alsbald blau färbte und mit KJO₃ auf farblos titriert werden konnte. Es ergaben sich gute Resultate. Die Bromierung vollzieht sich im Sinne der Gleichung



Wichtig für die Bestimmung von HCN neben oxydierbaren Stoffen ist, dass Br₂ auf JCN nicht einwirkt. So wurden KJ und KCN in einer Probe folgendermaßen bestimmt: Die Lösung beider Salze wurde bei $\frac{n}{2}$ -HCl-Konzentration unter Stärkezusatz mit KJO₃ auf farblos titriert. Hierdurch war KJ bestimmt, gleichzeitig war aber HCN nach der Gleichung



verbraucht worden. Nun wurde 1 *g* KBr zugegeben und der restliche Cyanwasserstoff wie oben bestimmt. Um die dem gesamten KCN entsprechende KJO₃-Menge zu erhalten, ist zu der bei der HCN-Bestimmung sich ergebenden das 1,5fache des zur KJ-Bestimmung verbrauchten KJO₃ zu addieren. Bei einem ungünstigen Verhältnis von KJ : KCN wird man, um die Bestimmung in dieser Art ausführen zu können, eine entsprechend grosse, genau gemessene Menge KCN zusetzen müssen.

Bestimmung von Rhodanwasserstoff. Die Reaktion zwischen JO₃' und CNS' ergibt verschiedene Möglichkeiten der volumetrischen Bestimmung. Oxydiert man CNS' in saurer Lösung mit überschüssigem KJO₃ und titriert nach Zusatz von KJ mit Na₂S₂O₃ zurück, so lässt sich der Vorgang auf die Gleichung



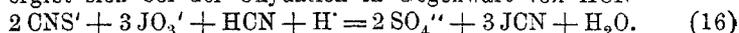
zurückführen. Man muss jedoch das KJO₃ rasch und ohne umzuschwenken in die mit 50 *ccm* 2 n-HCl angesäuerte KCNS-Lösung einfließen lassen; erst dann, wenn schon KJO₃ im Überschuss vorhanden ist, schüttelt man um, gibt sofort 2 *g* KJ hinzu und titriert mit Na₂S₂O₃. Unterlässt man diese Vorsicht, so kann bei der Oxydation des CNS' der Luftsauerstoff mitwirken. Bei rascher Oxydation stimmen die erhaltenen Werte mit den berechneten gut überein. In höherer HCl-Konzentration als 2 n wird man vor dem KJO₃ noch KBr zugeben müssen, um die Bildung von ClCN, das mit Jodid sehr träge reagiert, zu verhindern. In H₂SO₄-Lösung wurden grössere KJO₃-Überschüsse angewandt und vor dem Zufügen des KJ 5 Minuten gewartet, da sich bei fehlendem Chlorid CNS' mit JO₃' nicht augenblicklich umsetzt.

Gegenüber der von F. P. Treadwell und C. Mayr¹⁾ empfohlenen Oxydation des HCNS mit Bromat-Bromid ist die Jodatmethode vorzu-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift. 62, 337 (1923).

ziehen. In stark salzsaurer Lösung lässt sich zur Bestimmung des HCNS auch Andrews Methode anwenden, selbst bei ganz langsamer Arbeitsweise.

Das gleiche, dieser Methode zugrunde liegende stöchiometrische Verhältnis ergibt sich bei der Oxydation in Gegenwart von HCN

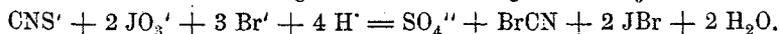


Diese Bestimmung ist ganz ähnlich jener von As_2O_3 und N_2H_4 , es ist bei HCNS aber die Mitwirkung von Luftsauerstoff zu berücksichtigen, die in Gegenwart von Fe^{III} -Salz zurücktritt. Man wird daher auch hier das KJO_3 rasch und ohne umzuschwenken zufließen lassen, erst 0,2 ccm vor dem berechneten Endpunkt umschütteln und dann tropfenweise auf farblos austitrieren. So wurden 10—40 ccm $\frac{1}{60}$ mol.-KCNS nach Zusatz von 50 ccm 2,5 n-HCl, 5 ccm $\frac{1}{2}$ -KCN und Stärke mit $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 titriert. Gleich gute Ergebnisse wurden bei der Oxydation mit überschüssigem KJO_3 und Rücktitrieren mit As^{III} - oder N_2H_4 -Sulfat erhalten.

Bei der direkten Titration mit KJO_3 kann man sich vom Tempo der Titration unabhängig machen, wenn man das KCNS zunächst mit JCl oder JCN oxydiert, ersteres ist wegen der raschen Wirkung vorzuziehen. Es muss jedoch nur eine gewisse Menge Jod neben CNS' vorhanden sein, um eine merkliche Mitwirkung des Luftsauerstoffs bei der Titration auszuschließen. Es konnte daher auch ohne vorherige Oxydation mit JCl das KCNS und KJ gemeinsam ohne Störung langsam titriert werden.

HCNS lässt sich nach der Oxydation durch KJO_3 mittelbar durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmen, was die Bestimmung von KCNS und KJ nebeneinander möglich macht. Man ermittelte zunächst die Summe beider durch Titration mit KJO_3 in Gegenwart von HCN und titrierte hierauf mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wobei das nach Gleichung (14) und (16) gebildete JCN gemessen wurde. Wurden a ccm $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 und b ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht, so ergeben sich die gesuchten ccm $\frac{1}{60}$ mol.-KCNS nach der Beziehung $R = 1,5 a - b$ und die gesuchten ccm $\frac{1}{20}$ mol.-KJ nach $J = b - 0,5 a$.

Von Bedeutung für die Bestimmung von HCNS und HCN nebeneinander ist die Bromierung unter Mitwirkung von KJO_3



Damit die Reaktion aber sicher diesen Verlauf nimmt, muss man zu der neutralen, 1 g KBr enthaltenden KCNS-Lösung überschüssiges KJO_3 fließen lassen, mit 20—30 ccm HCl (1 : 1) ansäuern, gut verschließen und nach 2—3 Minuten mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ zurücktitrieren. JCN kann hierbei nicht entstehen.

Bestimmung von Cyan- und Rhodanwasserstoff nebeneinander. Man kann in einer Probe CNS' nach einem direkten oder Restverfahren messen, während man in einer zweiten Probe die Summe

beider Stoffe nach der bromoxydimetrischen Methode ermittelt. Zu berücksichtigen ist, dass das Verhältnis $\text{HCNS} : \text{HJO}_3$ bei der Bromierung ein anderes ist, als bei der Bestimmung des CNS' nach Gleichung (15) oder (16). Man hat daher die bei der Bestimmung von CNS' sich ergebende Menge KJO_3 zu verdoppeln, bzw. um $\frac{1}{3}$ zu erhöhen und nun von der bei der Messung der Summe gefundenen KJO_3 -Menge abzuziehen, welche Differenz dann dem HCN entspricht. Die Bromierung muss, um die Bildung von JCN zu verhindern, nach der oben für CNS' angegebenen Weise ausgeführt werden.

Das Differenzverfahren lässt sich umgehen, indem man HCNS und HCN in einer Probe nacheinander titriert. Man benutzt die direkte Titration von HCNS nach Gleichung (16). Hierbei wird nur sehr wenig HCN verbraucht, sodass der schon vorhandene meist ausreichen wird. An die Titration des CNS' kann dann die Bestimmung des HCN durch Bromierung angeschlossen werden. Durch diese Bromierung wird aber HCNS und der Teil des HCN , der nach Gleichung (16) reagierte, nicht mehr mitbetroffen. Da nach Gleichung (16) für HCN 6 mal soviel KJO_3 verbraucht wird, als nach Gleichung (13), ist zwecks Berechnung des Cyanids zu der bei der Bromierung sich ergebenden KJO_3 -Menge $\frac{1}{6}$ des zur direkten Titration von CNS' verbrauchten KJO_3 zu addieren. Die Summe entspricht dem gesamten vorhanden gewesenen HCN .

Bei dieser Bestimmung von HCN und HCNS in einer Probe ist der CNS' -Gehalt in einer Vorprobe zu ermitteln, damit man in der Hauptprobe rasch titrieren kann. Um ohne Vorprobe arbeiten zu können, wird man den HCNS zunächst mit JCN oxydieren, das aber keinen HCN enthalten darf — daher am besten festes JCN —, und dann langsam austitrieren.

Bestimmung von Ferrocyannwasserstoff. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ lässt sich rasch durch HJO oxydieren, welche Tatsache zu einer direkten Titration mit KJO_3 benutzt werden kann. 10—40 *ccm* $\frac{1}{10}$ mol- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wurden in einem Messkolben mit 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ mol- JCl versetzt, mit 15 *ccm* 10%iger NaOH alkalisch gemacht, dann rasch mit 20 *ccm* $\text{HCl}(1:1)$ versetzt; die Lösung wurde abgekühlt. Nach weiterem Zusatz von 20 *ccm* konz. HCl und 5 *ccm* CHCl_3 titrierte man das abgeschiedene J_2 nach der Methode von Andrews.

Auch folgendes Restverfahren führte zu guten Ergebnissen: Man versetzte 25—46 *ccm* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit 50 *ccm* 2 n- HCl und brachte aus der Burette überschüssiges KJO_3 hinzu. Nach 20 Minuten gab man Stärke hinzu und liess $\frac{1}{40}$ mol- $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ in Anteilen von $\frac{1}{2}$ *ccm* so lange zuffliessen, bis die Flüssigkeit dauernd braunrot gefärbt war. Nun fügte man 4 *ccm* $\frac{n}{2}$ - KCN hinzu und titrierte tropfenweise mit KJO_3 , bis die Farbe der Lösung von grün nach goldgelb umschlug.

In 2 n- H_2SO_4 -Lösung war statt 20 Minuten eine Oxydationsdauer von $\frac{3}{4}$ Stunden erforderlich. Bei der Rücktitration des KJO_3 darf kein

zu grosser N_2H_4 -Überschuss angewandt werden; Stärke zeigt in HCl-Lösung schon einen Überschuss von $1/2$ ccm N_2H_4 deutlich an.

Die Bromierung unter Mitwirkung von KJO_3 ist auf $Fe(CN)_6^{4-}$ nicht anwendbar.

Bestimmung von Cyan-, Rhodan- und Ferrocyanwasserstoff nebeneinander. Die Bestimmung von HCN und HCNS sowohl einzeln als auch nebeneinander wird durch $Fe(CN)_6^{4-}$ nicht gestört, wenn man letzteres mit $ZnSO_4$ ausfällt. $Fe(CN)_6^{4-}$ wird am besten in einer besonderen Probe nach der Oxydation mit $KMnO_4$ oder $NaNO_2$, durch welche Operation auch CNS' zerstört wird, nach den früheren Angaben¹⁾ ermittelt.

Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Titration mit KJO_3 gelingt nur nach der Oxydation durch JOH. Eine $n/10$ -Lösung von H_2O_2 wurde rasch mit überschüssiger JOH versetzt; letztere bereitete man, indem man 5 ccm $1/2$ mol.-JCl zu 20 ccm 2,5 n-NaOH fliessen liess. Nachdem der O_2 durch kurzes Umschwenken entbunden war, säuerte man mit 20 ccm HCl (1:1) an, versetzte mit 10 ccm $n/2$ -KCN und Stärke und titrierte mit KJO_3 .

Bei der analogen Bestimmung von E. Rupp²⁾ mittels alkalischer Jodlösung erhielt J. M. Kolthoff³⁾ etwas zu niedrige Resultate, wenn der O_2 durch Kochen nicht vollends aus der Lösung entfernt wurde. Die Jodatmethode wird dagegen durch eine Nebenwirkung des entbundenen O_2 nicht gestört.

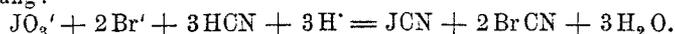
Bestimmung von Bromid. HBr wird in Gegenwart von starken Oxydationsmitteln und HCN zu BrCN oxydiert. Diese Reaktion hat schon N. McCulloch⁴⁾ benutzt, um Bromide volumetrisch zu bestimmen. Neuerdings haben H. H. Willard und Florence Fenwick⁵⁾ versucht, Bromide in HCl-Lösung bei Anwesenheit von HCN mit $KMnO_4$ zu titrieren, wobei sie den Endpunkt potentiometrisch feststellten. Bei diesen Methoden wird etwas Cl_2 entbunden, wodurch Überwerte verursacht werden.

Nach Lang lässt sich nun die Messung von Br' ähnlich wie die von J' auf den Verbrauch von KJO_3 gründen und ausserdem in der Art durchführen, dass man das gebildete BrCN nach Entfernung des Oxydationsmittels unter Zusatz von KJ mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Oxydationsmittel können leicht zerstört werden, ohne dass gleichzeitig BrCN verändert wird.

Jodatverfahren. 10—30 ccm $1/20$ mol.-KBr versetzte man in einem enghalsigen Kolben mit 50 ccm 5n- H_2SO_4 und 10 ccm $n/2$ -KCN, liess dann überschüssiges KJO_3 zufließen und erhitzte im Wasserbade 2 Stunden lang auf 42—48°. Nach dem Abkühlen fügte man 15 ccm HCl (1:1) und etwas Stärke hinzu und titrierte mit $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 66, 120 (1925). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 60, 401 (1921). — ³⁾ Diese Ztschrft. 60, 401 (1921). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 31, 700 (1892). — ⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 623 (1923).

zurück, indem man dasselbe in Anteilen von $\frac{1}{2}$ ccm bis zur Braunfärbung zufließen liess. Hierauf titrierte man mit KJO_3 bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion. Der KJO_3 -Verbrauch entsprach der Gleichung:



Geringe Br' -Mengen (10 ccm $\frac{1}{20}$ mol-KBr) bedurften nur einer einstündigen Einwirkung von KJO_3 . Die Oxydationsdauer liess sich übrigens durch Zusatz von Chlorid herabsetzen. Bei 1—2 g KCl in 100 ccm war die Oxydation von 10 ccm $\frac{1}{20}$ mol-KBr in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden, die von 30 ccm in 1 Stunde beendet. Mehr KCl (3 g) verursachte eine geringe Cl_2 -Entbindung und daher Überwerte.

Thiosulfatverfahren. Das in H_2SO_4 - oder H_3PO_4 -Lösung durch Oxydation mit überschüssigem KMnO_4 erhaltene BrCN wird nach Zerstörung des KMnO_4 -Überschusses jodometrisch bestimmt. In H_2SO_4 -Lösung reduziert man KMnO_4 am besten mit NaNO_2 , in H_3PO_4 -Lösung mit FeII -Salz.

Titration in schwefelsaurer Lösung. 10—40 ccm $\frac{1}{20}$ mol-KBr versetzte man mit 50 ccm 5n- H_2SO_4 , 5 ccm $\frac{n}{2}$ -KCN und 80 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 . Nach einer Minute tropfte man $\frac{1}{2}$ mol.- NaNO_2 bis zur Entfärbung hinzu, streute 2 g Harnstoff ein und liess 15 Minuten verschlossen stehen. Dann titrierte man nach Zusatz von 1 g KJ und etwas Stärke mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Die Gegenwart von 1 g KCl beeinflusste die Ergebnisse nicht, mehr KCl machte eine Oxydation mit MnO_2 -Hydrat erforderlich, wobei die Oxydationsdauer über 1 Stunde ausgedehnt werden musste.

Die Titration in phosphorsaurer Lösung ist weit rascher und einfacher insbesondere bei Anwesenheit von Chlorid.

Man versetzte die KBr-Lösung mit 5—10 ccm sirupöser H_3PO_4 , 5 ccm $\frac{n}{2}$ -KCN und 10—15 ccm n- KMnO_4 . Nach 5 Minuten streute man $\text{FeII}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe ein, fügte 1 g KJ hinzu und titrierte sofort unter Stärkezusatz mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ein grösserer Überschuss von FeII -Salz (2 g) beeinflusste die Ergebnisse nicht. Bei 6—7 g KCl in 100 ccm waren die Resultate noch genau, 10 g KCl bewirkten einen geringen Mehrverbrauch von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Durch das Zusammenwirken von KMnO_4 und FeII -Salz wurde kein Cl_2 entwickelt, was in H_2SO_4 -Lösung der Fall ist.

Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid nebeneinander. J' und Br' nebeneinander konnten bei Anwesenheit von Cl' sowohl mit Hilfe des KJO_3 - als auch des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verfahrens sowie eines kombinierten Verfahrens bestimmt werden, während für Cl' bekannte argentometrische Verfahren gewählt wurden.

Jodatverfahren. Die Lösung der Halogenide versetzte man mit 1—2 g NaCl, 50 ccm 5n- H_2SO_4 , 10 ccm $\frac{n}{2}$ -KCN und etwas

Stärke und titrierte mit KJO_3 bis zum Verschwinden der Jodstärke-reaktion. Hierdurch war J' bestimmt. Zur Ermittlung von Br' liess man jetzt weiter KJO_3 im Überschuss zufließen, 1 Stunde im Wasserbade bei 45° einwirken und titrierte dann wie oben angegeben zurück.

Thiosulfatverfahren. In einer Probe wird J' , in einer zweiten die Summe von J' und Br' nach Oxydation zu Halogencyaniden bestimmt.

Die Bestimmung von Jodid erfolgte nach der früher beschriebenen Arbeitsweise, die nach weiter gemachten Erfahrungen etwas geändert wurde. Die Lösung versetzt man bei n - HCl -Konzentration und Anwesenheit von HCN tropfenweise mit NaNO_2 bis zum Verschwinden der Jodstärke-reaktion und fügt dann noch einen Überschuss von 4—5 ccm $\frac{1}{2}$ mol. - NaNO_2 hinzu, um eine Reduktion von JCN durch NO zu verhindern. Hierauf streut man etwa 5 g Harnstoff ein und lässt 1 Stunde stehen, worauf mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden kann. Dieses Verfahren ist selbst bei $\frac{1}{2}$ mol. - Bromidkonzentration anwendbar, wenn man nur ganz langsam bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit oxydiert, auch ein dann rasch zugesetzter Überschuss von NaNO_2 bewirkt keine Oxydation von Bromid. Weniger günstig ist es, in H_2SO_4 -Lösung zu arbeiten.

Eine sehr rasche und bei hoher KBr -Konzentration anwendbare Methode zur Jodidbestimmung ist die folgende: Die Lösung der Halogenide versetzt man mit 5 ccm $\frac{1}{2}$ - KCN und 5—10 ccm konz. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, dann fügt man überschüssiges, frisch gefälltes MnO_2 -Hydrat (aus KMnO_4 und MnSO_4 bereitet) hinzu, schwenkt einige Male um und streut $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$ bis eben zur Lösung des Niederschlags ein. Man entfärbt nun mit H_3PO_4 und titriert unter Stärkezusatz mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Bestimmung der Summe von Jodid und Bromid. Die Oxydation beider Halogenide zusammen gestaltet sich etwas verwickelt, da überschüssiges KMnO_4 das Jodid zu HJO_4 oxydiert, die zwar leicht zu JCN reduziert werden kann, deren Bildung aber besser vermieden wird. Die Lösung der Halogenide versetzt man mit 5—10 ccm sirupöser H_3PO_4 , 10 ccm $\frac{1}{2}$ - KCN , etwas Stärke und tropft $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 bis zum Verschwinden der Jodstärke-reaktion ein. Dann giesst man 15 ccm n - KMnO_4 ein und entfärbt nach 3 Minuten mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$. Man fügt nun 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ - KCNS , dann 0,5 g KBr und noch etwas Stärke hinzu und titriert mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wobei man gegen Ende 1 g KJ zusetzt.

Fe^{II} bewirkt offenbar keine vollständige Reduktion des KJO_4 zu JCN , diesen Zweck erfüllt aber KCNS in H_3PO_4 -Lösung bei vorhandenem KBr . Die Oxydation des KJ erfordert jedoch unbedingt zunächst tropfenweises Arbeiten mit verdünntem KMnO_4 . Ein sofortiger Zusatz eines grossen Überschusses von KMnO_4 würde das KJ statt zu JCN zu einem grossen Teil zu KJO_3 und KJO_4 oxydieren, deren Reduktion zu HN viel mehr CNS' und längere Zeit erfordern würde.

Kombiniertes Jodat- und Thiosulfatverfahren. Man versetzte die Lösung der Halogenide mit 10 ccm HCl (1:1), 10 ccm

$\frac{n}{2}$ -KCN, dann etwas Stärke und titrierte mit KJO_3 auf farblos. Hierdurch war KJ bestimmt. Nun fügte man 5 g Ammoniumphosphat und 5 ccm sirupöser H_3PO_4 hinzu, goss 15 ccm n- KMnO_4 ein und verfuhr wie oben angegeben. Die Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ergab so die Summe von BrCN und der 1,5fachen Menge JCN.

Die Verwendung von Perjodat als oxydimetrisches Reagens bietet bei Titrationen im allgemeinen keinen Vorteil, besitzt aber den Nachteil, dass die Titrationen nur in Gegenwart von Bromid ausführbar sind. KJO_4 wird selbst in stark salzsaurer Lösung von KJ verhältnismäßig langsam reduziert, nur bei verdünntesten KJ-Lösungen verläuft die Reduktion bei n-HCl-Konzentration augenblicklich, wenn etwa 0,5 g KBr in 100 ccm vorhanden sind. Unter diesen Bedingungen konnten KJ sowie As_2O_3 mit KJO_4 direkt titriert werden.

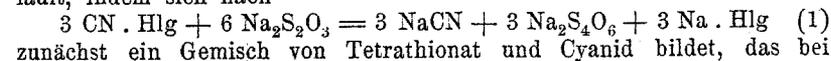
Ein geringer Vorteil gegenüber der Titration mit KJO_3 ergab sich bei der Bestimmung von HCNS und HCN nebeneinander. Da CNS' von KJO_4 nach der Gleichung: $\text{CNS}' + \text{JO}'_4 = \text{JCN} + \text{SO}'_4$ also ohne Verbrauch von HCN oxydiert wird, konnte die Methode der Nacheinandertitration bei einem beliebigen Verhältnis HCNS : HCN angewandt werden.

Nach dem Verfasser liegen die Vorteile der beschriebenen Methoden hauptsächlich in ihrer Anwendbarkeit zur raschen und genauen Bestimmung von chemisch sich ähnlich verhaltenden Stoffen nebeneinander. Gegenüber anderen Oxydationsmitteln ist dem KJO_3 eine gewisse Vorzugstellung in der Massanalyse schon aus dem Grunde einzuräumen, weil in seinen Reaktionen, durch die Einzel- oder Gesamtmitwirkung von CN' , Cl' und Br' Änderungen hervorgerufen werden, die mit anderen Oxydationsmitteln nicht zu erzielen sind. Weber.

Über die Einwirkung von Cyanid auf Tetrathionat haben A. Kurtenacker und A. Fritsch¹⁾ Untersuchungen ausgeführt.

A. Gutmann²⁾ hatte ein Gemisch von $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ mit überschüssigem KCN in alkalischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und gefunden, dass Tetrathionat hierbei sehr langsam zu Sulfit reduziert wird und gleichzeitig KCNS und Na_2SO_4 entstehen. J. E. Mackenzie und H. Marshall³⁾ stellten dagegen fest, dass sich die Reaktion auch in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, es muss nur die doppelte Menge KCN angewandt werden. In beiden Fällen wird also das Tetrathionat zu Sulfit reduziert.

A. Kurtenacker⁴⁾, welcher die Reaktion zwischen Halogencyanid und Thiosulfat studierte, fand nun, dass diese Reaktion stufenweise verläuft, indem sich nach



¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 117, 202 (1921), vergl. auch diese Ztschrft. 63, 189 (1923). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39, 509 (1906). — ³⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 93, 1726 (1908). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 116, 243 (1921).