

jodometrisch zurück. Beim Titrieren wird auch das vorher gelöste Mangandioxydhydrat miterfaßt, so daß die Berechnung dieselbe ist wie beim Oxydationsprozeß in saurer Lösung.

### Literatur

<sup>1</sup> KÓSZEGI, D.: diese Z. 68, 216 (1926). — <sup>2</sup> VÉGH, A., u. L. KOVÁCS: Ber. ung. pharmaz. Ges. 21, 200 (1947).

Prof. Dr. D. KÓSZEGI, Szeged, Beloiannisz tér 9 (Ungarn)

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Budapest (Ungarn)

## Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid in Anwesenheit von Chlorid und Bromid

Von

JOSEF BITSKEI

(Eingegangen am 14. Januar 1956)

Vor kurzer Zeit habe ich ein Verfahren beschrieben<sup>1</sup>, das eine schnelle Bestimmung von reduzierenden Stoffen in alkalischer Lösung ermöglicht. Nach diesem Verfahren wird der in Lösung befindliche reduzierende Stoff durch eine zugemessene, überschüssige Menge von 0,1 n NaOCl-Lösung oxydiert, dann fügt man der stark alkalisch gemachten Lösung eine dem verwendeten NaOCl äquivalente Menge von 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zu und titriert mit 0,1 n NaOCl-Lösung zurück. Die Anzahl Milliliter der (zuletzt) verbrauchten 0,1 n NaOCl-Lösung stimmt mit der zur Oxydation der Probe benötigten Menge überein.

Diese „kombinierte Titration“ hat bei der Jodidbestimmung den besonderen Vorteil, daß man die in alkalischer Lösung durchgeführte Bestimmung sehr einfach kontrollieren kann, indem man ansäuert und das nach der Gleichung:



entstandene Jodat mit Thiosulfatlösung mißt.

### Versuchsbedingungen

Die Einwirkung von Hypochlorit auf Jodid-Ionen erfolgt nach den Feststellungen von BRAY<sup>2</sup> in mehreren Teilreaktionen von verschiedener Geschwindigkeit. Der durch die obige Bruttogleichung ausgedrückte Gesamtvorgang verläuft dementsprechend etwas langsamer, als es bei der Bestimmung erwünscht wäre. Der Reaktionsablauf kann aber hauptsächlich durch drei Faktoren günstig beeinflusst werden. Diese sind:

1. Die schon von SCHWICKER<sup>3</sup> festgestellte katalysierende Wirkung von Br-Ionen.

2. Schwach alkalisches Medium. In Anwesenheit von  $\text{Br}^-$ -Ionen ist es nach unseren Versuchen zweckmäßig, den  $\text{pH}$ -Wert der Lösung im Bereich  $\text{pH}$  10—11, am besten in der Nähe von 11 zu halten. Eine Herabsetzung des  $\text{pH}$ -Wertes unter 10 ist in Anwesenheit der Bromid-Ionen untunlich.

3. Erhöhung der Temperatur. Wie wir fanden, ist es günstig, das Reaktionsgemisch etwa auf 50—60° C zu erwärmen. Bei dieser Temperatur ist die Titerbeständigkeit der  $\text{NaOCl}$ -Lösung noch nicht gefährdet.

Auf Grund dieser Feststellungen wurde folgende Arbeitsvorschrift entwickelt.

*Erforderliche Reagentien.* 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, enthält  $1/80$  Mol = 3,1025 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Liter.

Ungefähr 0,1 n  $\text{NaOCl}$ -Lösung, welche in bezug auf  $\text{NaOH}$  beiläufig 1 normal sein soll. Diese Lösung wird zweckmäßig durch Einleiten eines  $\text{Cl}_2$ -Gasstromes in n Natronlauge und darauffolgende entsprechende Verdünnung bereitet. Um den notwendigen Verdünnungsgrad berechnen zu können, bestimmt man den  $\text{NaOCl}$ -Gehalt jodometrisch und den  $\text{NaOH}$ -Gehalt alkalimetrisch. Vor der letzten Bestimmung ist das Hypochlorit durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu reduzieren und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Rest durch Erwärmen zu zerstören.

Indicator: 1%ige alkoholische Brasilinlösung, die durch Auflösen von 1 g Brasilin (Geigy) in 100 ml Äthylalkohol hergestellt wird.

Katalysator: 5%ige  $\text{KJ}$ -Lösung. Ferner werden benötigt 30%ige Natronlauge,  $\text{KBr}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$ .

*Feststellung des gegenseitigen Wirkungswertes von Thiosulfat- und Hypochloritlösung.* Man verbindet diese Titration zweckmäßig mit der 3—4wöchentlich sowieso notwendigen Einstellung der  $\text{NaOCl}$ -Lösung. 25 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung werden im Titrierkolben mit etwa 5 ml 30%iger Natronlauge, 20 ml dest. Wasser, 1 Tr. Katalysator- und 1 Tr. Indicatorlösung versetzt und in langsamem Tempo mit 0,1 n  $\text{NaOCl}$ -Lösung titriert, bis sich die Farbe von rosa nach gelblichgrün ändert. Vor dem Endpunkt verblaßt die Farbe; das Titrieren soll dann tropfenweise in Pausen von 3—4 sec beendet werden. Die verbrauchte Menge von 0,1 n  $\text{NaOCl}$ -Lösung wird bei den Bestimmungen als „überschüssige Menge“ verwendet.

*Bestimmung.* Die verdünnte, etwa 10—40 mg Jodid-Jod enthaltende Lösung wird in einem Titrierkolben von 300 ml Inhalt mit etwa 0,2 g  $\text{KBr}$ , 1,9 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oder 2,3 g  $\text{KHCO}_3$  und 5—10 ml dest. Wasser versetzt und über freier Flamme auf 50—60° C erwärmt, (ohne ein Thermometer zu benutzen). Der erwärmten Flüssigkeit läßt man aus einer Bürette eine überschüssige Menge von 0,1 n  $\text{NaOCl}$ -Lösung unter ständigem Umrühren zufließen, wobei die zuerst farblose Lösung vorübergehend dunkelbraun, dann wieder farblos und endlich blaß gelb wird. Die ein wenig abgekühlte Flüssigkeit soll sofort wieder aufgewärmt werden, was über freier Flamme etwa 4—5 sec in Anspruch nimmt. Der Kolben wird nun auf die Tischplatte gesetzt. Nach einer Wartezeit von 1—1,5 min (nicht mehr!) versetzt man mit etwa 10 ml 30%iger Natronlauge und mit der der verwendeten  $\text{NaOCl}$ -Lösung äquivalenten Menge 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die inzwischen fast vollkommen abgekühlte Flüssigkeit wird anschließend mit 0,1 n  $\text{NaOCl}$ -Lösung unter Anwendung von je 1 Tr. Indicator- und Katalysatorlösung auf die oben beschriebene Weise titriert. Diese Bestimmung ist bei Vermeidung des Übertitrierens binnen 4 bis 5 min ausführbar.

Auf Grund der Bruttogleichung S. 267, entsprechen 1000 ml 0,1 n  $\text{NaOCl}$ -Lösung (die  $1/20$  Mol  $\text{NaOCl}$  enthalten)  $1/60$  g-Atom  $\text{J}^-$ , also 2,115 g  $\text{J}^-$  oder 2,77 g  $\text{KJ}$ .

*Bestimmung in alkalischer Lösung unter Anwendung von  $H_3BO_3$* 

Die Titrationsergebnisse in Tab. 1 beziehen sich auf die Analyse einer KJ-Lösung, welche 0,6902 g KJ in 250 ml enthält. Die Bestimmungen wurden nach Zugabe von etwa 0,2 g KBr und 1,9 g  $H_3BO_3$  auf die beschriebene Weise ausgeführt.

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Titrationen in alkalischer Lösung				Kontrollbestimmungen in saurer Lösung		
	Angewandt mg KJ	Verbraucht ml 0,1 n NaOCl- Lösung	Gefunden mg KJ	Ab- weichung mg	Verbraucht ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ - Lösung	Gefunden mg KJ	Ab- weichung mg
1	13,80	4,99	13,81	+0,01			
2	13,80	5,04	13,96	+0,16			
3	27,60	9,98	27,64	+0,04			
4	27,60	9,98	27,64	+0,04	9,95	27,56	-0,04
5	41,40	14,91	41,30	-0,10	15,00	41,55	+0,15
6	41,40	14,96	41,44	+0,04			
7	55,20	19,90	55,12	-0,08	19,95	55,26	+0,06
8	55,20	19,95	55,26	+0,06	19,95	55,26	+0,06

*Kontrollbestimmung in saurer Lösung*

Bei den Titrationen in der alkalischen Lösung werden Hypochlorit und Hypobromit in Chlorid bzw. Bromid, Thiosulfat in Sulfat und Jodid in Jodat übergeführt. Das Brasilin wird zum großen Teil zerstört, ein etwa unverändert gebliebener Rest geht in saurer Lösung in eine farblose Verbindung über. Durch die Jodatbestimmung in saurer Lösung kann die Richtigkeit der alkalischen Titration kontrolliert werden. Die Jodatbestimmung wird durch die kleine Menge Chlorat, die sich in der 0,1 n NaOCl-Lösung befindet, nicht gestört.

Zur Bestimmung notwendige Reagentien sind: 20%ige Schwefelsäure, Kaliumjodid und 0,1 n  $Na_2S_2O_3$ -Lösung, welche 24,82 g chemisch reines  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  (0,1 Mol) im Liter enthält.

*Bestimmung.* Man versetzt die in alkalischer Lösung bis zum Endpunkt titrierte Lösung mit 1—2 g KJ und tropfenweise mit so viel 20%iger Schwefelsäure, daß Jodabscheidung bemerkbar wird. Die abgekühlte Flüssigkeit wird nach Zugabe von weiteren 1—2 ml Säure sofort mit 0,1 n  $Na_2S_2O_3$ -Lösung ohne Anwendung von Stärke titriert.

Ergebnisse der Kontrollbestimmungen sind in den letzten drei Spalten der Tab. 1 eingetragen.

Da die 0,1 n  $Na_2S_2O_3$ -Lösung 6 Atomen des ursprünglich vorhandenen Jods äquivalent ist, entspricht 1 ml Maßlösung auch diesmal 2,115 mg J, bzw. 2,77 g KJ.

*Bestimmung in alkalischer Lösung unter Anwendung von  $KHCO_3$* 

Die Anwendung von  $KHCO_3$  bei dem beschriebenen Verfahren ist nicht empfehlenswert, wenn der Jodidgehalt nachher auch in saurer

Lösung bestimmt, bzw. kontrolliert werden soll. Kaliumhydrogen-carbonat scheint aber dann zweckmäßig zu sein, wenn die Lösung neben Jodid auch noch eine größere Menge von Chlorid und Bromid enthält. Die Ergebnisse solcher Versuche sind in Tab. 2 zusammengestellt, die sich auf die Analyse einer auf je 250 ml 0,6915 g KJ enthaltenden Lösung bezieht. Der Arbeitsgang ist im übrigen der gleiche wie bei den bisherigen Versuchen.

Tabelle 2

Vers.- Nr.	Abge- messene KJ- Lösung ml	Zugegebene		Ver- brauchte 0,1 n NaOCl- Lösung ml	Menge von KJ		Abweichung mg
		KBr	KCl		angewandt	gefunden	
		g	g		mg	mg	
13.	5	0,2	—	5,04	13,83	13,96	+0,13
14.	5	0,2	—	5,09	13,83	14,10	+0,27
15.	10	0,2	—	9,98	27,66	27,64	-0,02
16.	10	2,0	—	9,98	27,66	27,64	-0,02
17.	15	0,2	—	14,96	41,49	41,44	-0,05
18.	15	2,0	—	15,01	41,49	41,58	+0,09
19.	10	2,0	2,0	9,98	27,66	27,64	-0,02
20.	15	2,0	2,0	14,96	41,49	41,44	-0,05
21.	20	0,2	—	19,95	55,32	55,26	-0,06
22.	20	0,2	—	20,00	55,32	55,40	+0,08

### Zusammenfassung

Auf Grund der Gleichung:



wurde eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid ausgearbeitet, die wie folgt ausgeführt wird: Die 10—40 mg Jodid-Jod enthaltende Lösung wird mit etwa 0,2 g KBr, ferner mit 1,9 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oder 2,3 g  $\text{KHCO}_3$  versetzt, mit wenig dest. Wasser verdünnt und auf eine Temperatur von annähernd 50—60° C erwärmt. Man gibt jetzt eine überschüssige, 25 ml Thiosulfatlösung äquivalente Menge von 0,1 n NaOCl-Lösung zu und bringt die etwas abgekühlte Lösung über freier Flamme in 4—5 sec wieder auf 50—60° C. Nach 1—1,5minütigem Stehen setzt man 10 ml 30%ige Natronlauge und 25 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (die der verwendeten NaOCl-Lösung äquivalent sind) zu und titriert mit 0,1 n NaOCl-Lösung unter Anwendung von je 1 Tr. 1%iger alkoholischer Brasilinlösung als Indicator und 1 Tr. 5%iger KJ-Lösung als Katalysator, bis die Farbe der Lösung von rosa nach gelblichgrün umschlägt. Die Methode ist auch in Anwesenheit von Chlorid und Bromid anwendbar, wobei besser  $\text{KHCO}_3$  statt Borsäure zugesetzt wird. Wird bei der Bestimmung  $\text{H}_3\text{BO}_3$  verwendet, so kann die zum Endpunkt titrierte Lösung — nach Zugabe von 1—2 g KJ und nach Ansäuern mit wenig

20%iger Schwefelsäure — in saurem Medium mit 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung weiter titriert werden. Auf diese Art kann der Jodidgehalt in einer einzigen Probe bestimmt und auch kontrolliert werden.

Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Professor Dr. JOHANN PROSZT, dem Leiter des Institutes, meinen aufrichtigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, womit er meine Versuche ermöglicht hat.

### Literatur

<sup>1</sup> BITSKEI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 406 (1955). — <sup>2</sup> BRAY, W. C.: Z. physik. Chem. **54**, 462 (1906). — <sup>3</sup> SCHWICKER, A.: diese Z. **110**, 175 (1937).

JOSEF BITSKEI, Budapest I, Mátray u. 6 (Ungarn)

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

**Literatur.** R. BELCHER und C. L. WILSON: *New Methods in Analytical Chemistry*. XII, 287 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1955. Preis 30/-sh.

Der Versuch, neue Methoden der analytischen Chemie kurz zusammenzufassen, ist bei der Fülle der neuen Literatur nicht einfach. Die Verff. beschränken sich in dem vorliegenden Werk auf Methoden der anorganischen Analyse, die die klassische Technik der Gewichts- und Maßanalyse auf chemischem Wege benutzen. Vorwiegend sind es Verfahren, die etwa in den letzten 20 Jahren vorgeschlagen wurden und die in die üblichen Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie noch keinen Eingang gefunden haben. Doch werden auch Arbeitsvorschriften für einige altbekannte Verfahren gebracht, wenn eine Neubearbeitung darüber vorliegt. Dies gilt z. B. für die Calciumbestimmung mit Permanganat, die jodometrische Kupferbestimmung u. ä. Die besprochenen Verfahren sind soweit als möglich unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammengefaßt: Trennungen durch Fällung, darunter besonders Fällungen aus homogener Lösung, Trennungen durch Extraktion, anorganische Fällungsmittel, organische Reagentien, Indikatoren, Maßlösungen. Die in das Einteilungsprinzip nicht hineinpassenden Verfahren sind in einem umfangreichen Kapitel „vermischte Methoden“ behandelt. Man findet hier in bunter Folge gewichts- oder maßanalytische Bestimmungsmethoden für Ca,  $\text{ClO}_3^-$ , Cu, F, Ge, Fe, Li, Mo,  $\text{NO}_3^-$ , P, K, Si, Na, Th, Zn. Viele der beschriebenen Verfahren sind von den Verfassern selbst vorgeschlagen oder überprüft worden, andere sind aufgenommen worden, weil sie von als zuverlässig angesehenen Forschern herrühren. Wenn man auch in einem oder anderem Falle mit der von den Verff. getroffenen Auswahl nicht ganz übereinstimmen wird, so bürgt doch die große Erfahrung der Autoren dafür, daß nur wirklich Brauchbares Berücksichtigung gefunden hat. Deshalb kann das Werk allen analytischen Chemikern bestens empfohlen werden.

GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie*, Achte Auflage. *System-Nummer 60. Kupfer, Teil A, Lieferungen 1 und 2.* XXXII, 1465 Seiten mit 425 Figuren. Preis kart. 808,—DM. — *System-Nummer 44. Thorium und Isotope.* XV, 406 Seiten mit 35 Figuren. Preis kart. 227,— DM, geb. 232,— DM. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 1955.