

Die jodometrische Bestimmung der Persulfate.

Von

Alfred Schwicker.

[Eingegangen am 4. Mai 1928].

Die jodometrische Wertbestimmung der Überschwefelsäure und ihrer Salze beruht bekanntlich auf der Titrierung des durch den wirksamen Sauerstoff der Persäure aus angesäuerter oder auch neutraler Jodkaliumlösung freigemachten Jods mit Thiosulfat.

Die Reaktion Persulfat-Jodkalium: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{KJ} = 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2$ verläuft in verdünnteren Lösungen recht langsam, bei reichlichem Jodidüberschuss viel rascher. Temperaturerhöhung beschleunigt den Reaktionsverlauf. G. H. Mondolfo¹⁾ erwärmt daher das Persulfat in einer Glasstöpselflasche mit Jodkaliumlösung 5 bis 10 Minuten lang auf 60 bis 80° und titriert nach dem Abkühlen mit Thiosulfat.

Das Verfahren gibt gute Resultate, wenn genügender Jodkaliumüberschuss zugegen ist; ein Erwärmen auf 40° genügt. Ist reichlicher Jodidüberschuss vorhanden, so geht die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur rasch zu Ende. Es wurden je 10 *ccm* einer 2⁰/₀igen Lösung von reinem Kaliumpersulfat (je 0,2 *g* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 14,8 \text{ ccm}$ $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung) mit 1, 3 und 4 *g* KJ versetzt und nach angegebener Einwirkungsdauer mit 50 — 60 *ccm* Wasser verdünnt; das ausgeschiedene Jod wurde mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung (Stärke als Indikator) titriert. Bei Zugabe von 1 *g* KJ wurde nach 30, bei 3 *g* nach 15, bei 4 *g* KJ nach 10 Minuten die theoretische Menge von 14,8 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung verbraucht.

Je 10 *ccm* einer 2⁰/₀igen (sauer reagierenden) Lösung eines Ammoniumpersulfates verbrauchten sauer oder auch mit Natronlauge neutralisiert, in gleicher Weise wie oben mit steigenden Mengen KJ versetzt, nach angegebenen Zeiten 12,95 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung für das ausgeschiedene Jod, entsprechend 5,18⁰/₀ aktivem Sauerstoff, in

¹⁾ Chem. Ztg. **23**, 699 (1899); vergl. diese Ztschrft. **41**, 762 (1902).

Übereinstimmung mit dem nach der Oxalsäuremethode von R. Kempf¹⁾ gefundenen Wert.

1,3517 g reines Kaliumpersulfat, mit 25—30 *ccm* Wasser in ein 100 *ccm*-Messkölbchen gespült, mit 4—5 g KJ versetzt, unter häufigem Umschwenken zur Lösung gebracht, ergeben, nach längstens einer Stunde Einwirkungsdauer bis zur Marke aufgefüllt, 100 *ccm* einer vollkommen neutralen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, allerdings mit einem, dem eingewogenen Persulfat entsprechenden Gehalt an Kaliumsulfat, der aber in den meisten Fällen bei Titerstellungen belanglos sein dürfte. Es ist das ein bequemes Verfahren zur raschen Herstellung einer genauen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

Reines Kaliumpersulfat ist unschwer zu erhalten, wenn man 15—20 g pulverisiertes techn. reines Kaliumpersulfat in 100 *ccm* Wasser von ungefähr 60° löst, die Lösung, wenn nötig, durch einen angewärmten Trichter klar filtriert und das Filtrat in kaltem Wasser (Leitungswasserstrahl) unter beständigem Umschwenken gut abkühlt. Das Kaliumpersulfat scheidet sich als feines Krystallmehl ab und ist, scharf abgesaugt, zwischen Filtrierpapier gut abgepresst und schliesslich über Schwefelsäure oder CaCl₂ getrocknet, lange Monate unverändert haltbar.

Erich Müller und H. v. Ferber²⁾ beschrieben eine Methode, nach welcher man Persulfate bei hinreichender Jodidkonzentration und bei Gegenwart von Ferrosulfat recht gut in kurzer Zeit jodometrisch bestimmen kann. Obgleich aber die Eisenlösung die Reaktion ausserordentlich beschleunigt, muss man doch, um dieselbe in kurzer Zeit (5—10 Minuten) zu Ende zu führen, eine hohe Jodidkonzentration wählen. Ich habe das Verfahren nachgeprüft und befriedigende Resultate erhalten, wenn das Reaktionsgemisch (10 *ccm* 3%ige schwefelsaure Ferrosulfatlösung + 5 g KJ + 20 *ccm* ungefähr 2%ige Kaliumpersulfatlösung) mindestens 10 Minuten lang gestanden hatte. Die Methode hat den Nachteil des übergrossen Verbrauchs an Jodkalium. Muss man schon den grossen Überschuss aufwenden, so erhält man auch ohne Ferrosulfatzusatz, nach einer Einwirkungsdauer von höchstens 15 Minuten, gute Ergebnisse.

Man kann aber mit weit geringeren Jodidmengen auskommen und somit wohlfeiler arbeiten, wenn man den erlässlichen Jodidüberschuss durch Chlorammonium ersetzt. Chlorammonium, in entsprechender Menge zugesetzt, beschleunigt die Reaktion Persulfat-Jodkalium sehr

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3965 (1906); vergl. diese Ztschrft. **45**, 630 (1906).

²⁾ Diese Ztschrft. **52**, 195 (1913).

stark und bringt die Jodausscheidung in kurzer Zeit zu Ende. Dies erweisen folgende Versuche: 1 g KJ, in 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm $K_2S_2O_8$ -Lösung (Wirkungswert = 27,5 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung) versetzt, verbrauchte nach einer Einwirkungsdauer von 5 Minuten 6,8 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung für das ausgeschiedene Jod; 1 g KJ + 10 ccm H_2O + 4 bis 5 g NH_4Cl mit 20 ccm derselben $K_2S_2O_8$ -Lösung verbrauchte nach 5 Minuten 24,85 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung für das freigewordene Jod. Nach einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten wurde der theoretische Wirkungswert = 27,5 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung gefunden. 5 g NH_4Cl + 1 g KJ in 15 ccm Wasser durch Anwärmen bis 40° gelöst, dann mit 0,2 g reinem $K_2S_2O_8$ -Salz versetzt (das Salz löst sich in Chlorammoniumlösung sehr rasch) verbrauchte, nach 10 Minuten mit 60 ccm Wasser verdünnt, 14,8 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung zur Bindung des in Freiheit gesetzten Jods, also den berechneten Wert¹⁾.

Die folgenden Versuche mögen noch zeigen, dass bei hinreichender Chlorammonium-Konzentration geringe Mengen (1—2 g) Kaliumjodid genügen, um Persulfate in kurzer Zeit jodometrisch zu bestimmen. Es wurden im Titrierkolben von entsprechendem Inhalt (100—200 ccm) 3—4 g NH_4Cl und 1—2 g KJ mit 10 ccm Wasser versetzt, durch leichtes Erwärmen auf Handwärme temperiert, dann mit 10 ccm $K_2S_2O_8$ -Lösung von bekanntem Wirkungswert vermischt, nach 10—15 Minuten verdünnt, mit $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung gemessen.

NH_4Cl	KJ	Lösungs- H_2O	$K_2S_2O_8$ - Lösung	Ein- wirkungs- dauer in Minuten	Verbrauch an $n_{/10}$ -Thio- sulfatlösung	Theorie
g	g	ccm	ccm		ccm	
4	1	10	10	15	14,8	14,8
3	2	10	10	10	14,8	14,8
4	1	10	10	15	21,1	21,1
3	2	10	10	10	21,1	21,1
3	1	—	10	10	21,1	21,1

Der Ersatz des erlässlichen Überschusses an Jodkalium durch Chlorammonium kann übrigens auch bei der Methode von Erich Müller und v. Ferber Anwendung finden.

¹⁾ Die günstige Wirkung des Chlorammoniums als teilweiser Jodidersatz wurde auch bei der jodometrischen Ferrieisenbestimmung erprobt, worüber ich demnächst zu berichten gedenke.

20 *ccm* einer Kaliumpersulfatlösung (mit dem Wirkungswert = 19,25 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung) ergeben mit 4 *g* NH_4Cl + 2 *g* *KJ* + 10 *ccm* vorgeschriebener Ferrosulfatlösung versetzt, nach 10 Minuten eine Jodausscheidung, welche 19,29 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung verbrauchte. Ohne Ferrosulfat wurde dasselbe Resultat nach 15 Minuten Einwirkungsdauer erhalten.

Die Zeitdauer des Reaktionsverlaufs Persulfat-Jodkalium lässt sich, bei gleichzeitiger Ersparnis an Jodid auf einige Minuten herabsetzen, wenn man dem Gemisch Persulfat-Jodkaliumlösung eine abgemessene Menge überschüssiger $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung hinzusetzt, dasselbe dann 2 Minuten lang kocht und nach dem Abkühlen den Überschuss an Thiosulfat mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zurücktitriert. Die Differenz des Titers der Thiosulfatlösung vor und nach dem Sieden ist das Maß des wirksamen Sauerstoffs des Persulfats. Unerlässliche Bedingung ist, um die Zersetzung des Thiosulfats zu vermeiden, die Neutralität des Persulfats. Überschweifelsäure, sauer reagierende Persulfatlösungen, müssen vorher, am besten mit Natronlauge (Indikator 1 Tropfen Methylorange) genau neutralisiert werden.

Ich lasse einige Versuchsreihen dieser jodometrischen Bestimmungsweise folgen.

1,1414 *g* reines Kaliumpersulfat, in 100 *ccm* Wasser gelöst. 10 *ccm* dieser Lösung entsprechen 8,45 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung.

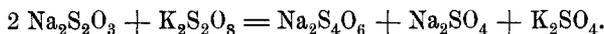
$\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung <i>ccm</i>	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung <i>ccm</i>	<i>KJ</i> <i>g</i>	Rücktitriert $\frac{n}{10}$ -Jodlösung <i>ccm</i>	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung <i>ccm</i>	Einwirkungsdauer
20	10	0,5	11,55	8,45	2 Stunden kalt
20	10	0,5	11,55	8,45	2 Minuten bei 100°
25	10	0,5	16,55	8,45	Desgl.

2 *g* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 100 *ccm* Wasser; 10 *ccm* = 14,80 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung.

$\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung <i>ccm</i>	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung <i>ccm</i>	20/0ige <i>KJ</i> -Lösung <i>ccm</i>	Rücktitriert $\frac{n}{10}$ -Jodlösung <i>ccm</i>	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung <i>ccm</i>	Einwirkungsdauer
30	10	30	15,2	14,8	2 Minuten bei 100°
30	10	30	15,15	14,85	"
30	10	30	15,17	14,83	"
30	0,27 <i>g</i>	30	10,0	20,0	"

Ammoniumpersulfat, älteres, teilweise zersetztes Handelspräparat. 10 *ccm* der 2⁰/₁₀igen Lösung benötigten zur Neutralisierung 4,4 *ccm* ⁿ/₁₀-Natronlauge und ergaben mit 30 *ccm* ⁿ/₁₀-Thiosulfatlösung und 30 *ccm* 2⁰/₁₀iger Kaliumjodidlösung 2 Minuten lang gekocht, in wiederholten Fällen einen Verbrauch von 12,55 *ccm* ⁿ/₁₀-Thiosulfatlösung, gleich 5,02⁰/₁₀ wirksamer Sauerstoff. Jodometrisch, nur mit Jodkalium 5,08⁰/₁₀.

Es vollzieht sich aber auch eine Umsetzung zwischen Natriumthiosulfat und neutralem Persulfat allein, ohne Jodkalium, in der Weise, dass sich, bei den angewandten Konzentrationsverhältnissen, Natriumtetrathionat und neutrales Kaliumsulfat bilden.



Die Reaktion verläuft in der Kälte sehr langsam und ist selbst nach 24 Stunden noch unvollendet; bei 100⁰ ist sie erst nach 25—30 Minuten langem Sieden quantitativ zu Ende. Das Reaktionsgemisch bleibt klar; ohne Schwefelabscheidung und reagiert nach wie vor neutral auf Methylorange.

Je 10 *ccm* einer 2⁰/₁₀igen Lösung von reinem K₂S₂O₈ wurden mit 25 *ccm* ⁿ/₁₀-Thiosulfatlösung und wechselnden Mengen Wasser heiss in Reaktion versetzt; nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Thiosulfat mit ⁿ/₁₀-Jodlösung zurücktitriert (Indikator Stärkelösung). 10 *ccm* Kaliumpersulfatlösung = 14,8 *ccm* ⁿ/₁₀-Thiosulfatlösung.

ⁿ / ₁₀ -Thio- sulfat- lösung <i>ccm</i>	K ₂ S ₂ O ₈ - Lösung <i>ccm</i>	Ver- dünnungs- wasser <i>ccm</i>	Zurück- titrierte ⁿ / ₁₀ -Jod- lösung <i>ccm</i>	Verbrauch an ⁿ / ₁₀ - Thiosulfat- lösung <i>ccm</i>	Koch- dauer Minuten	Bemerkungen
25	10	—	14,2	10,8	3	rasches u. starkes Nachbläuen
25	10	25	13,4	11,6	5	
25	10	50	10,7	14,3	15	langsames Nach- bläuen
25	10	50	10,2	14,8	20	
25	10	50	10,2	14,8	25	—

Die alkalisch-jodometrische Bestimmung der Persulfate.

Erich Müller¹⁾ hat auch eine alkalisch-jodometrische Methode der Persulfatbestimmung beschrieben. Sie beruht auf der Beobachtung,

¹⁾ Diese Ztschrft. 52, 299 (1913).

dass Überschwefelsäure oder ein Salz derselben in überschüssiger Natronlauge, in der eine hinreichende Menge Jodkalium gelöst ist, über Hypojodit bei Siedetemperatur innerhalb 3 Minuten Jodat bildet. Säuert man nach dem Abkühlen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, so wird eine dem aktiven Sauerstoff äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, die man mit Thiosulfat titrieren kann. Die Methode ist einfach und gibt sehr genaue Resultate, sie versagt aber, wegen Nitritbildung bei Ammoniumpersulfat und ammoniumhaltigen Persulfaten, denn das Nitrit macht in der angesäuerten Lösung die Titrierung des Jods ungenau, mitunter ganz unmöglich. Diese Störung tritt sowohl bei der Umsetzung in der Kälte als auch bei Siedetemperatur auf.

Müller bemerkt, dass seine alkalisch-jodometrische Methode bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd versagt und sich deshalb weniger für die Untersuchung saurer Persulfatlösungen als vielmehr zur Feststellung des Gehaltes neutraler Lösungen oder des festen Salzes eignet.

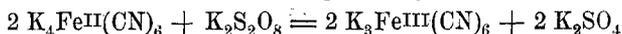
$\frac{n}{10}$ -Thio- sulfat- lösung	H_2O_2 - Lösung	Bisulfit- lösung	KJ	2 n-Natron- lauge	$\frac{n}{10}$ -Thiosulfat- lösung	
					I.	II.
ccm	ccm	ccm	g	ccm	ccm	ccm
10	—	—	1	20	20,35	—
10	5	—	1	20	14,60	14,55
10	5	6	1	20	20,35	20,30

Der störende Einfluss des Wasserstoffsperoxyds auf das gebildete Hypojodit lässt sich in folgender Weise umgehen. Man bestimmt in der zu untersuchenden Überschwefelsäure den Wasserstoffsperoxydgehalt mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung, fügt zu einer neuen abgemessenen Probe der Säure eine dem verbrauchten Permanganat äquivalente Menge Kaliumbisulfitlösung, welche auf H_2O_2 sofort, auf Überschwefelsäure sehr träge reagiert. Es verbleibt hierauf eine vom Wasserstoffsperoxyd freie Überschwefelsäure zurück, welche dann alkalisch-jodometrisch bestimmbar ist. Zu 10 ccm mit 1 ccm n-Schwefelsäure angesäuerter $K_2S_2O_8$ -Lösung vom Wirkungswert 20,35 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung wurden 5 ccm H_2O_2 -Lösung gegeben, deren Gehalt 5,75 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung entsprach; diese verbrauchten, jodometrisch bestimmt, 6,0 ccm Kaliumbisulfitlösung (6,0 g $KHSO_3$ im Liter). 10 ccm Persulfatlösung + 5 ccm H_2O_2 -Lösung + 1 ccm n- H_2SO_4 -Lösung + 6,0 ccm Kaliumbisulfitlösung + 20 ccm

2 n-NaOH und 1 g KJ 2 Minuten lang zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten bei der Titration des ausgeschiedenen Jods mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung wieder 20,35 *ccm*, im Wiederholungsfalle 20,30 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Das zugesetzte Wasserstoffsperoxyd ist also durch die äquivalente Menge Bisulfit vollständig zerstört worden.

Die Reaktion Kaliumferrocyanid und Persulfat.

Ferrocyanid wird in neutraler Lösung durch Persulfat glatt zu Ferricyanid oxydiert. Fügt man zu einer Ferrocyanidkaliumlösung Persulfat- oder eine Lösung desselben, so färbt sich die lichtgelbe Ferrocyanidkaliumlösung alsbald tiefgelb vom gebildeten Ferricyanidkalium. Die Reaktion verläuft nach der Summengleichung:



schr. rasch und ist bei Zimmertemperatur in $\frac{1}{2}$ Stunde, bei Temperaturen über 60° in einigen Minuten vollendet. Da Ferro- und Ferricyanid nebeneinander sowohl jodometrisch als auch oxydimetrisch genau messbar sind, so ergab sich die Möglichkeit zur jodometrischen und auch oxydimetrischen Bestimmung des Persulfats.

1. Ausführung der jodometrischen Methode. Zu 30 bis 50 *ccm* einer $\frac{n}{10}$ -Kaliumferrocyanidlösung (42,235 g $K_4FeII(CN)_6 \cdot 3H_2O$ im Liter) fügt man die abgemessene Menge Persulfatlösung oder die gewogene Menge festen Salzes (saure Lösungen neutralisiert man vorher), erhitzt bis zum beginnenden Sieden, nimmt den Kochkolben von der Flamme und kühlt nach 5 Minuten Stehen ab, versetzt mit 1—2 g KJ und 10 *ccm* konz. Salzsäure (39%ig). Nach einer Minute verdünnt man mit 50—60 *ccm* Wasser und titriert das freigewordene Jod unverzüglich mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung (Stärkelösung). Man erhält genaue Resultate¹⁾.

10 *ccm* $K_2S_2O_8$ -Lösung mit 30 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung und 1 g KJ wie angegeben behandelt, verbrauchten 20,73 und 20,76 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung; Sollwert: 20,73 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung.

0,2 und 0,3 g $K_2S_2O_8$ -Salz mit 20, bzw. 30 *ccm* Ferrocyanidlösung + Jodid erhitzt ergaben die mit den theoretischen Werten übereinstimmenden Zahlen: 14,8, bzw. 22,2 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Festes Persulfat löst sich in heisser Ferrocyanidlösung fast momentan. Das bei der Reaktion Ferrocyanid + Persulfat gebildete Ferricyanid lässt sich durch eine indirekte Resttitration folgendermaßen auch jodometrisch bestimmen.

¹⁾ J. M. Kolthoff, diese Ztschrift. 60, 455 (1921).

Man versetzt z. B. 0,2—0,3 g Persulfat oder eine neutrale Lösung desselben von diesem Gehalte mit 30 *ccm* $\frac{m}{10}$ -Kaliumferrocyanidlösung und erhitzt ohne Kaliumjodidzusatz bis zum beginnenden Sieden. Nach 5 Minuten verdünnt man bis ungefähr 100 *ccm*, fügt dann zu dem auf 40° erwärmten Reaktionsgemisch 30 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und titriert nach einigen Minuten den verbliebenen Jodüberschuss, der dem gebildeten Ferricyanid, somit dem Persulfat äquivalent ist, mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Diese Ausführungsweise ist der Vorschrift von J. M. Kolthoff¹⁾ zur Bestimmung des Ferrocyanids nachgebildet.

2. Oxydimetrische Methode. Diese beruht auf der Resttitration des bei der Reaktion Kaliumferrocyanid + Persulfat verbliebenen Ferrocyanidüberschusses mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung nach dem ausgezeichneten Verfahren von Erich Müller und O. Diefertähler²⁾.

Man löst in 30—50 *ccm* heisser $\frac{m}{10}$ -Kaliumferrocyanidlösung das abgewogene Persulfatsalz (oder dessen Lösung). Nach kurzem Aufkochen verdünnt man alsbald mit 150—200 *ccm* Wasser, fügt 10—20 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:4) zu und titriert den Ferrocyanidrest mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung. Der Endpunkt der Reaktion gibt sich durch den Umschlag von grünlichgelb in rötlichgelb scharf zu erkennen.

Diese oxydimetrische Bestimmungsweise des Persulfats ist einfach und rasch durchführbar. Für ihre Genauigkeit sprechen folgende Beleganalysen.

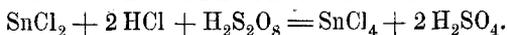
$K_2S_2O_8$	$\frac{m}{10}$ -Kaliumferrocyanid-Lösung	Zurücktitriert $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ -Lösung	Reduzierte $\frac{n}{10}$ - $K_2S_2O_8$ -Lösung	Berechnet $\frac{n}{10}$ -Lösung
<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
0,2	30	15,18	14,82	14,80
0,3	30	7,85	22,15	22,2
0,4	30	0,40	29,6	29,6
0,5	50	13,0	37,0	37,0

10 *ccm* einer Kalümpersulfatlösung mit dem jodometrisch bestimmten Wirkungswert (= 19,3 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung) gaben viermal oxydimetrisch gemessen 19,26 *ccm* $\frac{n}{10}$ -oxydierte Ferrocyanidlösung = reduzierter Kalümpersulfatlösung.

¹⁾ Diese Ztschrft. **60**, 455 (1921).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **67**, 418 (1910); vergl. diese Ztschrft. **60**, 454 (1921).

Die Reaktion Stannochlorid und Persulfat.



Überschwefelsäure oxydiert salzsaure Stannochloridlösung schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch; durch die Rückmessung des überschüssigen Stannochlorids lässt sich der Wirkungswert des Persulfats bestimmen. Die Luftyxydation stört einigermaßen, und man wird bei genauen Messungen für den Ausschluss der Luft durch Kohlensäure sorgen müssen, so wie bei der Bestimmung mittels Titanochlorids oder Ferrosulfats. Eine reichlich mit Chlorammonium versetzte, ungefähr $\frac{n}{10}$ -Stannochloridlösung, ist gegen Luftyxydation weniger empfindlich; es wurde versucht, Persulfat mittels einer Lösung solcher Zusammensetzung zu bestimmen. Sie wurde stets frisch bereitet, indem man 20—25 *ccm* einer salzsauren ungefähr n -Stannochloridlösung mit einer 20 %igen Chlorammoniumlösung auf 200 *ccm* verdünnte. Die Arbeitsweise war folgende: Zwei mit Glasstopfen verschliessbare Flaschen von je ca. 100 *ccm* Inhalt wurden mit je 20 oder 30 *ccm* der Stannochlorid-Chlorammoniumlösung beschickt und verschlossen. In eine der Flaschen wurde vorher das gewogene Persalz oder die gemessene Probe der Persulfatlösung gegeben; die andere Flasche diente zur Titerstellung des Stannochlorids.

Nach 10—15 Minuten langem Stehen wurde die Titration der Stannochlorid-Chlorammoniumlösung vorgenommen und zwar mittels $\frac{n}{10}$ -Kaliumbijdatlösung (3,2496 *g* im Liter) und Stärkelösung bis zur beginnenden Bläuung. Stannochlorid lässt sich mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumbijdad- (oder Jodat-) Lösung ganz so wie mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung titrieren. In gleicher Weise wurde nachher der Stannochloridüberschuss des Reaktionsgemisches der zweiten Flaschen gemessen. Die Differenz zwischen dem Titer des Stannochlorids und Resttiter desselben in *ccm* $\frac{n}{10}$ -Kaliumbijdatlösung ergibt den Gehalt an Persulfat, denn 1 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Kaliumbijdatlösung entspricht 0,013517 *g* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

1. Es wurden bei Anwendung von 20 *ccm* SnCl_2 -Lösung (= 26,8 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Bijdatlösung) + 10 *ccm* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zurücktitriert: 12,15 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Bijdatlösung. Differenz: 14,65 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung. Alkalisch-jodometrisch bestimmt: 10 *ccm* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung = 14,72 *ccm* $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

2. Angewendet: 30 *ccm* SnCl_2 -Lösung (= 29,55 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Bijdatlösung) + 10 *ccm* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung, zurücktitriert: 8,40 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Bijdatlösung. Differenz: 21,15 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Bijdatlösung. Jodometrisch bestimmt: 21,13 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung.

3. 20 *ccm* SnCl_2 -Lösung (= 26,5 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung) + 10 *ccm* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung. Zurücktitriert: 5,6 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Bijdatlösung. Differenz: 21,05 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung. Jodometrisch: 21,1 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung.

Budapest, K. ung. Chemisches Landesinstitut, April 1928.