

Es scheint uns berechtigt, zu folgern, dass auch bei der üblichen Verwendung des Bichromats die im Anschluss an die Wiederholung des Kolthoffschen Versuchs gemachte Beobachtung im Spiele ist. Wir halten es aber nicht für zulässig, zu schliessen, dass die beim Titrieren des ausgeschiedenen Jods nach 15 Minuten langem Warten gefundenen Werte die richtigen sind. Das könnte wohl für bestimmte Arbeitsbedingungen (Einhalten genauer Konzentrationen usw.) zutreffen, für andere aber nicht. Unser endgültiger Standpunkt kann daher nur der sein, dass das Bichromat als Urtitersubstanz nicht das Vertrauen verdient, das ihm von verschiedenen Seiten entgegengebracht wird.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Chroms.

Von

Erich Müller und Wilhelm Messe.

Die maßanalytische Bestimmung des Chroms kann z. Z. nur in der Weise vorgenommen werden, dass man es durch Oxydationsmittel in Chromsäure überführt. Will man dann die gebildete Chromsäure etwa mit Ferrosulfat oder das von ihr aus Jodkalium in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titrieren, so muss man zuvor das überschüssig angewandte Oxydationsmittel entfernen. Dieses ist einmal umständlich und weiter mehr oder weniger unsicher, weil man kein Erkennungszeichen dafür hat, dass oder wann dieser Überschuss beseitigt ist. Das muss empirisch ausprobiert werden. So wird nach den Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Berlin zur Bestimmung des Chroms im Ferrochrom dieses mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen und so zu Chromsäure oxydiert, oder es wird bei in Salzsäure löslichem Ferrochrom die Oxydation durch Chlor nach Zusatz von Kaliumchlorat herbeigeführt. Durch Erhitzen wird in beiden Fällen der Überschuss des Oxydants beseitigt.

G. L. Kelley und J. B. Conant¹⁾ und Kolthoff²⁾ benutzen Ammoniumpersulfat zur Überführung von Cr(3) in Cr(6). Letzterer

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 719 (1916). Siehe ferner G. L. Kelley, J. R. Adams und J. A. Wiley, ebenda 9, 780 (1917); G. L. Kelley, J. A. Wiley, R. T. Bohn und W. C. Wright, ebenda 13, 939 (1921); G. L. Kelley und J. A. Wiley, ebenda 13, 1053 (1921); J. C. Hostetter und H. S. Roberts, Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1337 (1919).

²⁾ J. M. Kolthoff u. O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 447 (1924).

gibt an, dass zur restlosen Oxydation ein bestimmter Gehalt an H_2SO_4 nicht zu überschreiten und ein grosser Überschuss an Persulfat anzuwenden ist. Die Schwefelsäurekonzentration kann sich zwischen 10 und 20 *ccm* 4 n auf 100 *ccm* Lösung bewegen, und vom Persulfat muss etwa die 5 bis 17fache Menge der theoretischen genommen und es muss 15 Minuten gekocht werden.

Der Notwendigkeit, den Überschuss des anzuwendenden Oxydationsmittels zu zerstören, ist man enthoben, wenn es praktisch unlöslich ist. Diese Bedingung erfüllt das Bleisuperoxyd.

Die Überführung von Cr(3) in Cr(6) durch PbO_2 erfolgt sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung.

Kocht man eine schwefelsaure Lösung von Chromisulfat mit überschüssigem Bleisuperoxyd und filtriert von letzterem ab, so bleibt selbst nach gutem Auswaschen Chrom im PbO_2 - PbSO_4 -Rückstand, das sich schwer durch erneutes Kochen mit Schwefelsäure in Lösung bringen lässt.

Dagegen erreicht man eine vollständige Überführung des Cr(3) zu Cr(6) in Lösung durch Kochen mit PbO_2 in alkalischer Lösung, wenn die Alkalität hinreichend gross ist. Systematische Versuche ergeben, dass die mit PbO_2 zu behandelnde Cr(3)-Lösung mindestens 2 n an NaOH sein muss. Dann genügt ein kurzes Kochen, um alles Chrom in Chromsäure zu verwandeln und das abfiltrierte und ausgewaschene PbO_2 chromfrei zu erhalten. Wird weniger konzentriertes Alkali genommen, so gibt das ausgewaschene PbO_2 beim erneuten Kochen mit Lauge Chromsäure an diese ab.

Einige Beleganalysen sind in der Tabelle enthalten. Sie wurden nach folgender Vorschrift ausgeführt: 20 *ccm* Chromisulfatlösung wurden mit 6 *ccm* 8 n-NaOH und 0,5 g PbO_2 versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Danach wurde filtriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit KJ versetzt, mit HCl angesäuert und das ausgeschiedene Jod nach einiger Zeit mit Thiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung titriert. Will man ganz sicher gehen, so spült man das auf dem Filter verbliebene ausgewaschene PbO_2 in ein Becherglas, gibt 4 *ccm* 4 n-NaOH hinzu und erhitzt 1 Minute zum Sieden. Die Lösung darf sich nicht gelb färben. Ist das doch der Fall, so gibt man nach dem Filtrieren diese Lösung zum ersten Filtrat. Der Übergang von Blau der Jodstärke zum Blaugrün der Chromisalzlösung beim Titrieren mit Thiosulfat

ist bei einiger Übung gut zu erkennen. Wem dieses Schwierigkeiten bereitet, der titriere potentiometrisch ¹⁾).

Da die Oxydation durch PbO_2 in alkalischer Lösung erfolgt, stört die Gegenwart von Chloriden nicht. Das Bleisuperoxyd muss natürlich chemisch rein sein.

Nach der Gleichung:

$3\text{PbO}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 10\text{NaOH} = 3\text{Pb(OH)}_2 + 6\text{NaCl} + 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
braucht man für 1 g Chrom mindestens rund 7 g PbO_2 und 4 g NaOH.

Tabelle.

Vers. Nr.	gefd. g Cr	berechnet
1	0,0598	0,060
2	0,0598	"
3	0,0595	"
4	0,0598	"

Dresden, im Juli 1926.

Die potentiometrische Bestimmung der Platinmetalle.

Von

Friedrich Müller.

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden.

Maßanalytische Methoden zur Bestimmung der Platinmetalle sind anscheinend nur wenig bekannt ²⁾, obwohl es eine ganze Reihe von Stoffen gibt, welche deren Lösungen zu Metall zu reduzieren vermögen. Dies ist wohl auf den Umstand zurückzuführen, dass ein geeigneter Indikator für das Ende einer solchen Reduktionsreaktion fehlt. Vielfache Erfahrungen haben nun gezeigt, dass die meisten Oxydations-Reduktionen, welche vollständig verlaufen, potentiometrisch in ihrem Endpunkt durch einen Potentialsprung angezeigt werden. Die Theorie lehrt ³⁾, dass dieser Sprung um so grösser, und damit die Indikation des Titrationsend-

¹⁾ Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 4. Aufl., S. 184 ff. u. 167 (1926).

²⁾ E. A. Klobbie, vergl. Chem. Zentrbl. **69**, II, 65 (1898); H. Beckurts, Methoden der Maßanalyse, S. 393 u. 395 (1913); H. Peterson, Ztschrft. f. anorg. Chem. **19**, 59 (1898); vergl. diese Ztschrft. **41**, 307 (1902).

³⁾ Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, 4. Aufl., S. 52 (1926).