

Gegeben Co <i>mg</i>	Gefunden Co <i>mg</i>	Fehler <i>mg</i>	Nickelmenge Ni <i>mg</i>
A. Nickelgehalt $\leq$ Kobaltgehalt.			
0,035	0,033	— 0,002	0,035
0,07	0,066	— 0,004	0,070
0,18	0,17	— 0,01	0,16
0,35	0,33	— 0,02	0,35
0,70	0,65	— 0,05	0,70
1,76	1,64	— 0,12	1,63
8,1	8,6	+ 0,5	5,1
14,1	15,1	+ 1,0	9,3
21,1	20,4	— 0,7	14,0
40,5	37,5	— 3,0	24,5
B. Nickelgehalt etwa 2mal grösser als der Kobaltgehalt.			
0,035	0,039	+ 0,004	0,070
0,070	0,075	+ 0,005	0,140
0,18	0,18	$\pm$ 0,000	0,33
0,35	0,36	+ 0,01	0,70
0,70	0,69	— 0,01	1,40
C. Nickelgehalt etwa 3mal grösser als der Kobaltgehalt.			
0,035	0,039	+ 0,004	0,117
0,070	0,093	+ 0,023	0,210
0,35	0,36	+ 0,01	1,17
1,76	1,78	+ 0,02	4,66
3,52	3,84	+ 0,32	11,65

*Staatl. Agrikulturchem. Laboratorium zu Helsinki.*

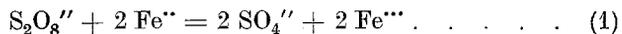
## Über die maßanalytische Bestimmung des Persulfat-Ions.

Von

A. Kurtenacker und H. Kubina.

[Eingegangen am 29. September 1930.]

Zur Bestimmung des Persulfat-Ions wird mit Vorliebe die Methode von M. Le Blanc und M. Eckardt<sup>1)</sup> angewendet, welche auf der Umsetzung des Persulfats mit Ferrosalz beruht:



<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Elektrochem. 5, 355, 409 (1899); vergl. diese Ztschrft. 41, 763 (1902).

Man versetzt die Persulfatlösung mit einem Überschuss an Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt und titriert den unverbrauchten Anteil mit Permanganat zurück. Das Verfahren gibt erfahrungsgemäß sehr befriedigende Werte, es hat bloss den Nachteil, dass die Umsetzung zwischen Persulfat und Ferrosalz bei 70–80° vorgenommen werden muss. Bei dieser hohen Temperatur besteht aber immer die Gefahr einer Luftoxydation des Ferrosalzes. Schon Le Blanc und M. Eckardt empfanden diesen Mangel des Verfahrens. Sie suchten deshalb nach einem Katalysator der bei Zimmertemperatur träge verlaufenden Reaktion. Der von ihnen in Betracht gezogene Platinasbest erwies sich aber als katalytisch unwirksam.

Von uns unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{AgNO}_3$  ausgeführte Versuche ergaben, dass auch diese Stoffe keine Beschleunigung der untersuchten Reaktion bewirken. Im Gegenteil wird die Reaktion durch überschüssige Schwefelsäure und besonders durch grössere Konzentrationen an Chlornatrium verzögert. Mit dem nur in kleinen Mengen angewandten Silbersalz konnte keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

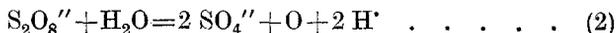
Dagegen erzielten wir sehr günstige Ergebnisse beim Arbeiten in phosphorsaurer Lösung. Phosphorsäure gibt mit Ferrieisen sehr beständige komplexe Ferriphosphorsäuren, während mit Ferrosalz keine nachweisbare Komplexbildung eintritt. Das Reduktionspotential des zweiwertigen Eisens wird demnach durch Zusatz von Phosphorsäure sehr erhöht<sup>1)</sup>. Von der verstärkten Reduktionswirkung des Ferroeisens in Gegenwart von Phosphorsäure macht man verschiedentlich analytischen Gebrauch, z. B. benutzt sie J. M. Kolthoff<sup>2)</sup> bei der bromometrischen Eisenbestimmung. Wie wir uns überzeugten verläuft die Persulfat-Ferroreaktion in phosphorsaurer Lösung schon bei Zimmertemperatur in wenigen Augenblicken quantitativ, wenn nur ein geringer Ferroüberschuss vorhanden ist. Die Rücktitration mit Permanganat ist in der phosphorsauren Lösung sehr scharf durchzuführen, da die Eisenlösung bis unmittelbar vor dem Titrationsende vollständig farblos bleibt. Die Resultate stimmen sowohl untereinander wie mit den nach Le Blanc und Eckardt erhaltenen Zahlen sehr gut überein. Eine Arbeitsvorschrift wird im Versuchsteil gegeben.

Da die Ferrifluorkomplexe ebenfalls sehr beständig sind, dürfte das Arbeiten in flußsaurer Lösung ebenso günstige Resultate geben wie die Anwendung von Phosphorsäure. Versuche in dieser Richtung haben wir aber nicht angestellt.

<sup>1)</sup> Näheres vergl. R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie IV, 3, 2, B. S. 350 (1930).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrift. 60, 454 (1921).

Alkalipersulfate zerfallen beim Kochen ihrer wässrigen Lösung nach der Gleichung:



War die Persulfatlösung vor dem Erhitzen neutral, so ergibt die Titration der entstandenen Säure ein Maß für das vorhandene Persulfat, vorausgesetzt, dass sich die Reaktion (2) quantitativ vollzogen hat. Nach N. Tarugi<sup>1)</sup> soll dies der Fall sein, wenn man die Lösung von 0,25 g Persulfat in 200 *ccm* Wasser 20 Minuten lang kocht. C. Marie und L. J. Bunel<sup>2)</sup> schreiben mindestens 25 Minuten langes Kochen vor, M. G. Levi und E. Migliorini<sup>3)</sup> erhitzen 35 Minuten. H. Palme<sup>4)</sup> hält auch diese Zeit nicht für ausreichend, wenigstens dann nicht, wenn man sehr reines Kaliumpersulfat zu untersuchen hat, das sehr beständig ist. Wir überzeugten uns ebenfalls, dass Kaliumpersulfat selbst in einer Stunde noch nicht sicher zerlegt ist.

Für die Untersuchung von Ammoniumpersulfat wird die Zersetzung in alkalischer Lösung empfohlen, da der Ammoniakstickstoff in saurer Lösung durch den z. T. als Ozon entwickelten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydiert wird, die die Gesamtacidität der Lösung erhöht und daher falsche Analysenergebnisse bedingt. Wir erhielten jedoch auch beim Kochen der Persulfatlösung mit überschüssiger Lauge unbrauchbare Resultate.

Nach Marie und Bunel (a. a. O.) wird die Zersetzung des Persulfates in der Siedehitze durch Zugabe von Methylalkohol so sehr beschleunigt, dass bei Anwendung von 2 *ccm* Methylalkohol auf 100 *ccm* Flüssigkeit 10 Minuten langes Erhitzen zur Erlangung richtiger Analysenwerte hinreicht. Unsere Versuche bestätigen die Angaben von Marie und Bunel insofern, als sie ebenfalls zeigen, dass der Zerfall des Persulfates in Gegenwart von Methylalkohol rasch erfolgt. Die durch Titration der entstandenen Säure mit Lauge erhaltenen Zahlen waren aber viel zu hoch, und zwar waren die Überwerte um so grösser, je mehr Persulfat von vornherein angewendet wurde. Sehr wahrscheinlich liegt dies daran, dass ein Teil des Methylalkohols durch das Persulfat in der Hitze zu Ameisensäure oxydiert wird, die eine entsprechende Menge Lauge zur Neutralisation verbraucht.

Wie weitere Versuche zeigten, kann die acidimetrische Methode zu einer sehr sicheren und genauen Bestimmungsmethode des Persulfates ausgestaltet werden, wenn man das Persulfat in Gegenwart einer kleinen Menge Silbersalz zersetzt. Silbersalze wirken bekanntlich bei vielen

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. **32**, II, 383 (1902); durch Chem. Zentrbl. **74**, I, 616 (1903).

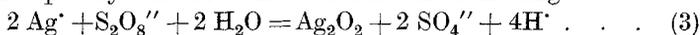
<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de Paris [3] **29**, 930 (1903).

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. **36**, II, 599 (1906); durch Chem. Zentrbl. **78**, I, 322 (1907).

<sup>4)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **112**, 102 (1920).

Oxydationsreaktionen des Persulfates infolge intermediärer Bildung von Silberperoxyd katalytisch. So wird Manganosalz in Anwesenheit von Silber glatt zu Permanganat oxydiert, aus Ammoniak bildet sich Stickstoff, organische Farbstoffe, z. B. Methylorange, werden in Anwesenheit von Silber sofort zerstört, die Oxydation von Oxalsäure wird beschleunigt (s. unten) usw.

Das Silberperoxyd bildet sich im Sinne der Gleichung:



In Abwesenheit einer oxydierbaren Substanz muss das Silberperoxyd nach der Gleichung



zerfallen. Die Summierung der Gleichungen (3) und (4) ergibt die oben angegebene Gleichung (2). Eine Beschleunigung des Persulfatzerfalles muss eintreten, wenn die Reaktionen (3) und (4) in Summe rascher verlaufen als die direkte Hydrolyse des Persulfates nach (2). Ein einfacher Versuch zeigt, dass dies zutrifft. Versetzt man nämlich eine Persulfatlösung mit Silbernitrat, so tritt allmählich Abscheidung von dunkel gefärbtem Silberperoxyd ein. Beim Erwärmen entwickelt sich stürmisch Sauerstoff und der Peroxydniederschlag verschwindet, ein Zeichen, dass nicht mehr hinreichend Persulfat zu seiner Neubildung vorhanden ist. Eine Spur Persulfat lässt sich nach kurzem Erwärmen allerdings noch immer nachweisen. Versetzt man die Lösung nämlich mit einigen Tropfen Methylorange, so wird dieses sofort zerstört. Kocht man die Lösung aber einige Minuten, so bleibt neu zugesetztes Methylorange unverändert. Bei Zimmertemperatur ist das Silberperoxyd recht beständig, es verschwindet selbst nach mehrstündigem Stehen nicht. Für die Bestimmung des Persulfates erwies sich 10 Minuten langes Kochen unter Zugabe von 10 *ccm* 0,1 n-Silberlösung auf 100 *ccm* Flüssigkeit als günstig. Die Resultate stimmen, wie aus den unten angeführten Zahlen hervorgeht, sowohl untereinander wie mit den Ergebnissen der Ferrosalz-Permanganatmethode ausgezeichnet überein.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Versuchen prüften wir auch einige andere in der Literatur empfohlene Methoden zur Bestimmung des Persulfates nach, und zwar: Die oxydimetrischen Verfahren von A. Schwicker<sup>1)</sup>, B. Grützner<sup>2)</sup> und R. Kempf<sup>3)</sup>, sowie die jodometrischen Verfahren von Erich Müller und H. v. Ferber<sup>4)</sup>, L. v. Zombory<sup>5)</sup>, und von Erich Müller<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 74, 433 (1928).

<sup>2)</sup> Arch. der Pharm. 237, 705 (1899); vergl. diese Ztschrft. 41, 762 (1902).

<sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3963 (1905); vergl. diese Ztschrft. 45, 630 (1906).

<sup>4)</sup> Diese Ztschrft. 52, 195 (1913).

<sup>5)</sup> Diese Ztschrft. 73, 217 (1928).

<sup>6)</sup> Diese Ztschrft. 52, 299 (1913).

Nach Schwicker kann Persulfat bestimmt werden, indem man seine Lösung mit gestellter Ferrocyanidlösung aufkocht und das unverbrauchte Ferrocyanid mit Permanganat zurücktitriert. Unsere Versuche bestätigen, dass das Verfahren gute Resultate liefert. Gegenüber dem Ferrosulfatverfahren hat es den Nachteil, dass der Endpunkt bei der Titration des Ferrocyanides mit Permanganat weniger deutlich zu erkennen ist als bei der Rücktitration des Ferrosulfates.

Grützner empfahl, das Persulfat mit alkalischer Arsenitlösung in der Siedehitze umzusetzen und den Arsenitüberschuss nach dem Ansäuern und neuerlichen Alkalisieren mit Kaliumbicarbonat durch Titration mit Jod zu bestimmen. E. Rupp und G. Siebler<sup>1)</sup> ersetzten die jodometrische Feststellung des Arsenitüberschusses durch die Titration mit Bromat in salzsaurer Lösung; wir wandten die Rücktitration mit Permanganat nach R. Lang<sup>2)</sup> an, also die Titration in salzsaurer Lösung in Anwesenheit einer Spur Kaliumjodat als Katalysator. Wie schon Ch. A. Peters und S. E. Moody<sup>3)</sup> sowie Rupp und Siebler feststellten, gibt das Verfahren von Grützner zu hohe Resultate, da die alkalischen Arsenitlösungen beim Kochen eine geringe Oxydation durch den Luftsauerstoff erleiden. Die Luftoxydation der alkalischen Arsenitlösung ist nur in der Siedehitze merklich. Bei Zimmertemperatur verläuft aber die Persulfat-Arsenitreaktion sehr langsam. Wir suchten deshalb nach einem Katalysator, der das Arbeiten bei Zimmertemperatur gestatten würde. Nickelsalze geben mit alkalischen Persulfatlösungen Nickelperoxyd, das sich nach R. Lang<sup>4)</sup> durch besonders kräftige oxydierende Eigenschaften auszeichnet. Indem das Nickelperoxyd seinen Sauerstoff auf das Arsenit überträgt, muss es eine Beschleunigung der Persulfat-Arsenitreaktion bewirken. Wie die Versuche ergaben, trifft dies auch zu, die für das Persulfat erhaltenen Zahlen waren aber viel höher als bei der Umsetzung in Abwesenheit von Nickelsalz. Offenbar katalysiert das Nickelsalz nicht nur die Persulfat-Arsenitreaktion, sondern auch die Oxydation des Arsenits durch den Luftsauerstoff. Das Verfahren ist also für analytische Zwecke unbrauchbar.

Kempf verwendet die Umsetzung mit Oxalsäure zur Bestimmung des Persulfates. Die Reaktion verläuft an sich sehr träge, in Anwesenheit kleiner Mengen Silbersalz ist die Zersetzung des Persulfats aber in der Nähe der Siedetemperatur in wenigen Minuten vollständig. Nach Kempf

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 66, 193 (1925); vergl. diese Ztschrft. 67, 469 (1925/26).

<sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 152, 197 (1926); vergl. diese Ztschrft. 78, 6 (1929).

<sup>3)</sup> Americ. Journ. Science [4] 12, 367 (1901); Ztschrft. f. anorg. Chem. 29, 326 (1902); vergl. diese Ztschrft. 41, 763 (1902).

<sup>4)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 158, 370 (1926).

versetzt man also die Persulfatlösung mit einem Überschuss an 0,1 n-Oxalsäure, fügt 0,2 g Silbersulfat zu, erhitzt 15 Minuten auf dem Wasserbade und titriert dann den Oxalsäureüberschuss mit Permanganat zurück. Die Methode von Kempf ist in den meisten Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie angeführt und wird z. B. von F. P. Treadwell<sup>1)</sup> als sehr gut bezeichnet. Zahlreiche Versuche, die wir ausführten, zeigten aber, dass man nach dem Verfahren immer bedeutend zu hohe Resultate erhält. Die Fehler betragen 3 und mehr Prozent. Die Ursache der Überwerte ist nicht ganz sichergestellt. Leerversuche ergaben, dass eine mit Silbersalz versetzte Oxalsäurelösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade merklich an Wirkungswert verliert; doch ist die Abnahme des Titers nicht so gross, dass sie zur Erklärung der Fehler der Persulfatbestimmung ausreichen würde. Man muss annehmen, dass der Ablauf der Persulfat-Oxalsäurereaktion in Gegenwart von Silbersalz den Zerfall der überschüssigen Oxalsäure oder ihre Oxydation durch den Luftsauerstoff fördert. Die Angelegenheit soll noch genauer untersucht werden.

Die jodometrische Bestimmung des Persulfats beruht auf der Umsetzung

$$\text{S}_2\text{O}_8'' + 2 \text{J}' = 2 \text{SO}_4'' + \text{J}_2 \dots \dots \dots (5)$$

Diese Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur ganz allmählich, sie wird nur durch einen grossen Überschuss an Jodkalium in einer für die Analyse brauchbaren Zeit zu Ende geführt. Nach Th. S. Price<sup>2)</sup> wird die Reaktion durch kleine Zusätze von Kupfer- oder Eisensalzen katalytisch beschleunigt. Müller und Ferber<sup>3)</sup> wandten die Katalyse durch Ferrosalz für die analytische Bestimmung des Persulfats an. Das Verfahren leidet aber daran, dass auch hier grosse Mengen Jodkalium notwendig sind und weiter, dass man zur Vermeidung von Überwerten den Luftsauerstoff ausschliessen muss. A. v. Kiss und V. Bruckner<sup>4)</sup> stellten bei einer Fortsetzung der kinetischen Versuche von Price fest, dass die Geschwindigkeit der Persulfat-Jodreaktion durch Neutralsalze, in erster Linie durch Kaliumchlorid ganz bedeutend erhöht wird. Ammoniumchlorid ist etwas weniger wirksam, freie Salzsäure beschleunigt noch weniger und freie Schwefelsäure am geringsten. Auf Grund dieser Untersuchungen empfahl Zombory<sup>5)</sup>, die jodometrische Bestimmung des Persulfats unter Zusatz von Kaliumchlorid auszuführen, ein Verfahren, das auch von C. V. King und E. Jette<sup>6)</sup> angewendet wurde. Schwicker<sup>7)</sup> benutzt Ammonium-

<sup>1)</sup> Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 539 (1923).

<sup>2)</sup> Ztschrift. f. physik. Chem. 27, 487 (1898); vergl. auch diese Ztschrift. 73, 218 (1928).

<sup>3)</sup> a. a. O.

<sup>4)</sup> Ztschrift. f. physik. Chem. 128, 71 (1927); vergl. diese Ztschrift. 73, 217 (1928).

<sup>5)</sup> a. a. O.

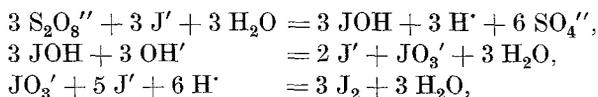
<sup>6)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 608 (1930).

<sup>7)</sup> a. a. O.

chlorid als Reaktionsbeschleuniger. Nach unseren Versuchen geben beide Verfahren gute Resultate. Man kann die Persulfat-Jodidreaktion auch in stark salzsaurer Lösung in wenigen Minuten zu Ende führen, die Resultate sind aber wegen der bekannten Einwirkung von Luftsauerstoff auf stark saure Jodidlösungen stets etwas zu hoch. Wir stellten auch Versuche darüber an, ob Kaliumchlorid nicht vorteilhaft durch Kaliumbromid zu ersetzen wäre. Es zeigte sich aber, dass dies nicht der Fall ist.

Nach Schwicker kann die jodometrische Bestimmung des Persulfat-Ions auch so durchgeführt werden, dass man, statt das Persulfat direkt mit Jodid umzusetzen, mit einem Überschuss an Ferrocyanid kocht und erst das entstandene Ferricyanid auf Jodkalium einwirken lässt. Das Verfahren gibt sehr befriedigende Werte.

Erich Müller<sup>1)</sup> schlug vor, das Persulfat mit Jodkalium in alkalischer Lösung umzusetzen, was eine Ersparnis an Jodkalium ermöglicht. Die alkalische Persulfatlösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumjodid bald gelb und riecht nach Jodoform. Sie enthält also unterjodige Säure. Kocht man einige Minuten, so verwandelt sich die unterjodige Säure in Jodat. Wenn man nun ansäuert, so wird Jod frei, das mit Thiosulfat titriert wird. Im ganzen vollziehen sich also die Reaktionen



die in Summe die oben angegebene Reaktion (5) geben. Es wird also bei vollständigem Ablauf der drei Reaktionen ebenso viel Jod in Freiheit gesetzt wie bei der Umsetzung in neutraler Lösung. Müller führt Beleganalysen in grösserer Zahl an, deren Resultate mit den nach dem Verfahren von Le Blanc und Eckardt gewonnenen Zahlen, sowie mit der Einwage an Persulfat gut übereinstimmen. Auch Schwicker bezeichnet die Müllersche Methode als sehr genau, er gibt aber keine Zahlenbelege. King und Jette<sup>2)</sup> erhielten dagegen um etwa 0,2 bis 0,5% zu niedrige Werte. Sie führen die Fehler darauf zurück, dass ein Teil des primär entstandenen Hypojodites in der alkalischen Lösung unter Abspaltung von Sauerstoff in Jodid übergeht. E. Abel und F. Halla<sup>3)</sup> weisen in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie bereits darauf hin, dass in einer alkalischen, mit Kaliumjodid versetzten Persulfatlösung der Jodatbildung Sauerstoffentwicklung parallel geht.

Die von uns nach der Methode von Müller gewonnenen Zahlen liegen durchwegs noch viel niedriger als King und Jette angeben. Die Differenzen betragen stets mehrere Prozente. Die benutzten Persulfatlösungen

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> a. a. O.

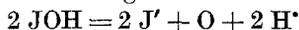
<sup>3)</sup> R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, IV, 2, S. 548 (1913).

waren vollkommen frei von Wasserstoffsuperoxyd, zur Herstellung der Alkalilaugen dienten nur die reinsten Handelspräparate. Diese Feststellung ist wichtig, denn kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd können schon bedeutende Fehler bei der Müllerschen Methode verursachen, weil unterjodige Säure durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd glatt zu Jodid reduziert wird. Ebenso könnten Verunreinigungen der Alkalihydroxyde, z. B. Alkohol oder Nitrit zu Fehlern Anlass geben. Die Minderwerte waren unabhängig von der Verdünnung der untersuchten Lösungen, ferner unabhängig davon, ob man die alkalischen Lösungen zum Sieden erhitzte oder die Reaktion bei Zimmertemperatur ablaufen liess, dagegen hatte die Grösse des Jodkaliumzusatzes eine ausschlaggebende Bedeutung. Je mehr Jodkalium angewendet wird, desto schlechter fallen die Resultate aus. Bei extremer Steigerung der Jodkaliummenge wurden Minderwerte bis zu 12% beobachtet.

Wir führten zahlreiche Versuche aus, um die Ursache dieser Fehler festzustellen. Zunächst wurde der Befund von King und Jette bestätigt, dass eine alkalisch gemachte Jodlösung nach dem Ansäuern weniger Thiosulfat verbraucht als bei direkter Titration. Weiter zeigte sich aber, dass der Verlust an Wirkungswert ebenso wie bei den Persulfatbestimmungen ganz bedeutend ansteigt, wenn man der alkalischen Jodlösung eine grössere Menge Jodkalium zufügt. Während die übliche 0,1 n-Jodlösung ohne besonderen Jodkaliumzusatz nach dem Alkalisieren und Wiederansäuern etwa 0,2 bis 0,3 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung weniger verbrauchte als bei direkter Titration, entsprach die Abnahme des Wirkungswertes nach Zusatz von 2 g KJ 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Ganz ähnliches wurde an Lösungen von Kaliumjodat beobachtet. Versetzt man die Jodatlösung mit Lauge, fügt Jodkalium zu, säuert an und titriert mit Thiosulfat, so wird wieder bedeutend weniger Thiosulfat verbraucht als bei der direkten jodometrischen Bestimmung des Jodates. Unterlässt man den Zusatz von Jodkalium, so bleibt das Jodat auch beim Kochen in der alkalischen Lösung nahezu unverändert.

Die Abnahme an Wirkungswert der alkalischen Jod- und Jodatlösungen ist wieder unabhängig davon, ob man die alkalischen Lösungen kürzere oder längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt oder ob man sie zum Sieden erhitzt. Demnach kann es sich nicht um eine Zersetzungsreaktion handeln, die sich in alkalischer Lösung abspielt, sondern um eine Reaktion, die sehr wahrscheinlich erst beim Neutralisieren der Lösungen auftritt. Führt man das Neutralisieren mit Schwefelsäure sehr vorsichtig durch, so beobachtet man, dass die Lösungen sich ziemlich lange vor dem Erreichen des Neutralpunktes gelbgrün färben, Jodoformgeruch annehmen, also unterjodige Säure enthalten. Es liegt nahe, diese unterjodige Säure für die Abnahme des Wirkungswertes verantwortlich zu machen, etwa durch die Annahme, dass sie im Entstehungszustande

befähigt sei, nach der von King und Jette angegebenen Gleichung



zu zerfallen. Ob dies richtig ist, kann vorläufig nicht entschieden werden, insbesondere ist gegenwärtig nicht zu übersehen, in welcher Weise Jodkalium diese Reaktion fördern könnte. Unterjodige Säure, die schon in der alkalischen Lösung vorhanden ist, unterliegt der obigen Zersetzung nicht, denn sonst müsste eine bei Zimmertemperatur alkalisch gemachte und unmittelbar darauf angesäuerte Jodlösung eine besonders grosse Abnahme des Wirkungswertes zeigen, was aber nicht zutrifft. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um die hier in Frage kommenden Reaktionen vollkommen zu klären.

#### Versuchsteil.

Die meisten im folgenden angeführten Versuche wurden mit etwa 0,1 n-Lösungen von Kaliumpersulfat ausgeführt, die durch Auflösen von 13,5 g des Salzes (=1/20 Mol) in einem Liter Wasser hergestellt waren. Der genaue Gehalt der Lösungen wurde nach dem Verfahren von Le Blanc und Eckardt ermittelt. Die dazu verwendete Ferrosulfatlösung enthielt 30 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 100 ccm konz. Schwefelsäure im Liter; der Titer der Permanganatlösung war gegen Natriumoxalat gestellt. Die nach Le Blanc und Eckardt gefundenen Zahlen stimmten sehr gut überein, z. B. wurden für 20 ccm der Persulfatlösung in vier Bestimmungen 19,49, 19,55, 19,55, 19,55 ccm 0,1 n- $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht. Die Persulfatlösung war also 0,09777 n. In den unten angeführten Tabellen sind alle Zahlen auf ccm genau 0,1 n-Lösung umgerechnet.

#### Ferrosulfat-Permanganatverfahren:

In Tab. 1 sind die Ergebnisse von Versuchen über den Verlauf der Persulfat-Ferrosalzreaktion bei Zimmertemperatur zusammengestellt.

Tabelle 1.

Vers.- Nr.	Angewendet ccm 0,1 n- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung	Zugesetzt ccm 0,1 n- $\text{FeSO}_4$ - Lösung	Rücktitriert ccm 0,1 n- $\text{KMnO}_4$ - Lösung	Verbraucht ccm 0,1 n- $\text{FeSO}_4$ - Lösung
1	9,44	44,38	34,91	9,47
2	9,59	44,24	34,62	9,62
3	18,90	45,75	26,85	18,90
4	18,85	44,38	25,55	18,83
5	19,20	44,24	25,01	19,23
6	28,27	44,38	16,55	27,83
7	28,27	44,38	16,55	27,83
8	37,65	44,38	8,72	35,66
9	38,33	45,23	7,84	37,39
10	38,35	44,24	7,79	36,45
11	38,35	44,24	5,93	38,31

Die Persulfatlösung wurde stets mit etwa 45 *ccm* 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>-Lösung versetzt und mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt. Nach ½ Minute (in Vers. 11 nach 30 Minuten) titrierte man das unverbrauchte Ferrosalz mit Permanganat.

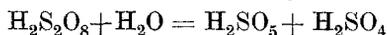
Wie man sieht ist die Reduktion des Persulfats bei Anwendung eines Überschusses von etwa 25 *ccm* 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>-Lösung in ½ Minute vollständig. Sinkt der Eisensulfatüberschuss unter 20 *ccm* (Vers. 6—10), so erhält man bei einer Wartezeit von ½ Minute viel zu niedrige Resultate. Lässt man dagegen vor dem Rücktitrieren 30 Minuten verstreichen, so genügt auch ein Überschuss von 6 *ccm* 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>-Lösung zum quantitativen Reaktionsablauf (Vers. 11). Die Versuchsergebnisse bestätigen im grossen und ganzen die Angaben von Le Blanc und Eckardt.

Tab. 2 enthält die Resultate der mit Zusatz von Schwefelsäure, Natriumchlorid oder Silbernitrat, sonst aber wie vorher ausgeführten Versuche. Die Wartezeit betrug ½ Minute.

Tabelle 2.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Lösung	Zusatz	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-FeSO <sub>4</sub> - Lösung
12	19,28	—	19,23
13	19,17	20 <i>ccm</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:5)	18,99
14	19,19	50 „ „ „	18,20
15	19,19	100 „ „ „	18,34
16	19,20	200 „ „ „	18,84
17	38,25	1 <i>g</i> NaCl	36,76
18	38,21	5 „ „	36,39
19	38,21	10 „ „	35,65
20	18,90	10 <i>ccm</i> 0,1 n - AgNO <sub>3</sub> -Lösung	18,82
21	28,23	10 „ „ „	27,79

Die Versuche 12—16 zeigen, dass ein Überschuss an Schwefelsäure keineswegs beschleunigend, sondern deutlich verzögernd wirkt. Die Versuche wurden stets so ausgeführt, dass man die Persulfatlösung mit der angegebenen Menge Schwefelsäure versetzte, dann Ferrosulfat zufügte und im übrigen wie oben weiter verfuhr. Setzt man zu Persulfatlösung zuerst die Ferrosulfatlösung und dann die Schwefelsäure, so erhält man richtige Resultate, da die Reaktion schon vor dem Säurezusatz zum grossen Teil abläuft. Ebenso ergaben sich annähernd richtige Werte, als man die Persulfatlösung mit überschüssiger Schwefelsäure etwa 15 Minuten stehen liess und hierauf erst Ferrosulfat zufügte. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass in der angegebenen Zeit eine teilweise Umwandlung der Perschwefelsäure in Carosche Säure im Sinne der Gleichung



stattgefunden hat, ein Vorgang, der bekanntlich in starker Schwefelsäure rasch abläuft.

Die Versuche 17—19 lassen die stark verzögernde Wirkung eines Kochsalzzusatzes erkennen, aus den Vers. 20 und 21 geht hervor, dass die Persulfat-Ferrosalzreaktion durch Silber-Ion nicht merklich beeinflusst wird. Die Resultate sind annähernd dieselben wie in den Vers. 4 und 6 ohne Silberzusatz.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der in phosphorsaurer Lösung ausgeführten Analysen angeführt. 45 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung wurden mit 20, bzw. 10 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) versetzt. Nach dem Zufügen der Persulfatlösung wurde auf 200, bzw. 100 *ccm* verdünnt und schliesslich der Ferroüberschuss mit Permanganat titriert. Der günstige Einfluss der Phosphorsäure ist durch Vergleich der hier erhaltenen Zahlen mit den Versuchen in Tab. 1 sehr deutlich zu erkennen. Selbst mit einem Überschuss von nur 6 *ccm* Ferrosulfatlösung werden tadellose Resultate erhalten, wenn die Rücktitration des Eisenüberschusses nach  $\frac{1}{2}$  Minute vorgenommen wird. Bei etwas grösserem Überschuss kann man sogar unmittelbar nach dem Herstellen der Mischung titrieren. Sinkt der Ferroüberschuss auf nur 2—3 *ccm* 0,1 n-Lösung, so verläuft die Reduktion des Persulfats auch in Gegenwart von Phosphorsäure in  $\frac{1}{2}$  Minute nicht mehr quantitativ (Vers. 29, 30, 37).

Tabelle 3.

Vers-Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n- K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n- FeSO <sub>4</sub> -Lösung	Anmerkung
22	19,18	19,17	20 <i>ccm</i> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (D 1,7), 45 <i>ccm</i> 0,1 n - FeSO <sub>4</sub> -Lösung, Reaktionsvol. 200 <i>ccm</i> , Wartezeit $\frac{1}{2}$ Minute.
23	19,17	19,17	
24	23,95	24,01	
25	28,83	28,87	
26	33,54	33,56	
27	38,31	38,28	
28	38,33	38,31	
29	43,16	42,72	
30	43,08	42,61	
31	9,14	9,11	
32	9,56	9,55	10 <i>ccm</i> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (D 1,7), 45 <i>ccm</i> 0,1 n - FeSO <sub>4</sub> -Lösung, Reaktionsvol. 100 <i>ccm</i> . in Vers. 31—37 nach $\frac{1}{2}$ Minute, in Vers. 38, 39 sofort titriert.
33	19,15	19,20	
34	23,91	24,00	
35	28,64	28,67	
36	33,47	33,50	
37	43,03	42,12	
38	19,11	19,10	
39	28,79	28,76	

Arbeitsvorschrift: Die zu untersuchende Persulfatlösung wird mit 10 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) versetzt; man gibt einen Überschuss an titrierter, annähernd 0,1 n-Ferrosulfatlösung zu und titriert den unverbrauchten Rest nach etwa  $\frac{1}{2}$  Minute mit Permanganat zurück. Das Flüssigkeitsvolumen vor dem Rücktitrieren soll 100 *ccm* betragen. Ist die Lösung verdünnter, so erhöht man den Phosphorsäurezusatz auf 20 *ccm*. Zur Rücktitration des Ferroüberschusses sollen etwa 10 *ccm* 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung verbraucht werden. Ist wesentlich weniger (2—5 *ccm*) benötigt worden, so setzt man eine neue Probe mit einem entsprechend größeren Ferroüberschuss an. Der Wirkungswert der Ferrosulfatlösung gegen Permanganat wird zweckmäßig nach Zusatz von 10 *ccm* Phosphorsäure in der auf 100 *ccm* verdünnten Lösung festgestellt.

Acidimetrische Bestimmung: Die zu den folgenden Versuchen verwendete 0,1 n-Natronlauge war gegen 0,1 n-Schwefelsäure gestellt, deren Gehalt wieder mit KHCO<sub>3</sub> als Urmaß ermittelt wurde.

Aus den Vers. 40—42 in Tab. 4 geht hervor, dass Persulfat in wässriger Lösung selbst bei einstündigem Kochen noch nicht sicher zerfällt. Kocht man mit einem Überschuss an Alkali (Vers. 43—46), so sind die Resultate noch schlechter.

Tabelle 4.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n- K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n- NaOH-Lösung	Kochdauer in Minuten	Anmerkung
40	19,52	17,28	20	Neutrale Persulfatlösung gekocht. Reaktionsvol. 100 <i>ccm</i> .
41	19,52	19,28	45	
42	19,52	19,28	60	
43	19,55	11,95	10	Persulfatlösung mit 40 <i>ccm</i> 0,1 n-Natronlauge ver- setzt, gekocht u. Laugen- überschuss mit 0,1 n- Säure zurücktitriert.
44	19,55	15,38	20	
45	19,55	17,93	30	
46	19,52	19,03	60	

Die Versuche 47—53 (Tab. 5) sind nach der Vorschrift von Marie und Bunel<sup>1)</sup> unter Zusatz von 2 *ccm* neutral reagierendem Methylalkohol in einem Volumen von 100 *ccm* ausgeführt. Vers. 54 wurde mit 10 *ccm* Methylalkohol ausgeführt. Die Lösungsgemische wurden der Vorschrift von Marie und Bunel entsprechend einige Minuten auf 70—80° gehalten und dann durch etwa 10 Minuten auf Siedetemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 0,1 n-Lauge titriert. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind alle Resultate bedeutend zu hoch, und zwar steigen die Fehler mit der Menge des angewandten Persulfates, während die

<sup>1)</sup> a. a. O.

Tabelle 5.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-NaOH- Lösung
47	4,77	4,95
48	9,56	9,85
49	18,85	19,22
50	18,85	19,31
51	19,17	19,80
52	38,12	39,23
53	45,95	47,28
54	19,11	19,51

Konzentration an Methylalkohol keinen grossen Einfluss zu haben scheint. Wie S. 16 angegeben, sind die Fehler der Bestimmung sehr wahrscheinlich auf eine Oxydation des Methylalkohols zu Ameisensäure zurückzuführen. Dass eine beträchtliche Oxydation des Methylalkohols stattfindet, zeigt der während des Erhitzens auftretende Geruch nach Formaldehyd.

Die Versuche 55–74 in Tab. 6 betreffen die Katalyse der Persulfatzersetzung durch Silbersalz. Man sieht, dass die Zersetzung des Persulfats vollständig ist, wenn man in einem Gesamtvolumen von 100 *ccm* 10 *ccm* 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung anwendet und die Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang kocht (Vers. 55–61). Die Resultate stimmen sowohl untereinander wie mit den Ergebnissen der Ferrosulfatmethoden ausgezeichnet überein. Erniedrigt man die Kochdauer unter den angegebenen Bedingungen auf 5 Minuten, so werden etwas zu niedrige Werte erhalten (Vers. 62–64). Arbeitet man statt in einem Volumen von 100 *ccm* in einem solchen von 50 *ccm*, so ist die Zersetzung bereits in 5 Minuten vollständig (Vers. 65–67); in einem Flüssigkeitsvolumen von 200 *ccm* fallen die Resultate auch bei 10 Minuten langem Kochen etwas zu niedrig aus, hier ist eine Kochdauer von 20 Minuten erforderlich (Vers. 68–74). Der Einfluss der Silberkonzentration geht aus den Versuchen 72–74 hervor. Schon bei Herabsetzung der Silbermenge auf 6 *ccm* 0,1 n-Lösung fallen die Resultate etwas zu niedrig aus.

Als zweckmäßige Arbeitsvorschrift für die acidimetrische Bestimmung des Persulfats ergibt sich daher: Die Lösung des zu untersuchenden Persulfates wird, wenn nötig, gegen Methylorange oder Methylrot als Indikator neutralisiert, hierauf fügt man 10 *ccm* 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung zu, verdünnt auf 100 *ccm* und erhält in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter 10 Minuten lang in schwachem Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit 0,1 n-Lauge titriert.

Tabelle 6.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n- $K_2S_2O_8$ - Lösung	Zugesetzt <i>ccm</i> 0,1 n- $AgNO_3$ - Lösung	Reaktions- volumen	Kochdauer Minuten	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n- NaOH- Lösung
55	4,75	10	100	10	4,77
56	9,46	„	„	„	9,42
57	12,64	„	„	„	12,70
58	18,83	„	„	„	18,84
59	19,45	„	„	„	19,44
60	23,63	„	„	„	23,62
61	33,15	„	„	„	33,12
62	14,51	„	„	5	14,46
63	14,50	„	„	„	14,44
64	19,45	„	„	„	19,26
65	14,49	„	50	„	14,49
66	14,50	„	„	„	14,50
67	19,45	„	„	„	19,46
68	14,44	„	200	„	13,37
69	14,60	„	„	10	14,34
70	14,50	„	„	20	14,48
71	14,50	„	„	„	14,53
72	33,10	6	100	10	32,60
73	28,37	3	„	„	26,53
74	33,11	1	„	„	25,34

Oxydimetrisches Verfahren von Schwicker. Durch Auflösen von 42,235 g  $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$  in einem Liter Wasser wurde eine 0,1 n-Lösung hergestellt, deren Gehalt durch Titration mit 0,1 n-Permanganatlösung kontrolliert wurde. Entsprechend der Vorschrift von Schwicker fügte man zu 40 *ccm* dieser Lösung die Persulfatlösung, kochte etwa  $\frac{1}{2}$  Minute und titrierte das unverbrauchte Ferrocyanid nach dem Abkühlen und Versetzen mit Schwefelsäure mit Permanganatlösung. Das

Tabelle 7.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n- $K_2S_2O_8$ - Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n- $K_4Fe(CN_6)$ -Lösung
75	9,62	9,64
76	14,38	14,42
77	19,18	19,13
78	19,16	18,97
79	28,74	28,86

Flüssigkeitsvolumen vor dem Rücktitrieren betrug stets etwa 80 *ccm*. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt, die zeigt, dass die Resultate befriedigend stimmen, aber nicht so gut wie bei dem Ferrosulfatverfahren. Dies hängt damit zusammen, dass der Farbumschlag bei der Titration des Ferrocyanids mit Permanganat weniger scharf zu erkennen ist als bei der Bestimmung des Ferrosulfats.

Verfahren von Grützner. Zur Anwendung kam eine wie üblich hergestellte 0,1 n-Lösung von arseniger Säure, deren Wirkungswert durch Titration mit Permanganat nach dem Verfahren von Lang<sup>1)</sup> nachgeprüft wurde. Die Persulfatlösung wurde mit 10 *ccm* 5 n-NaOH-Lösung und etwa 50 *ccm* Arsenitlösung versetzt und etwa 1–3 Minuten lang im Sieden erhalten. Das Reaktionsvolumen betrug stets 100 *ccm*. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 5 *ccm* konz. Salzsäure zur Neutralisation der überschüssigen Lauge, fügte für je 100 *ccm* noch 20 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und titrierte mit Permanganatlösung in Anwesenheit von einem Tropfen 0,0025 m-Kaliumjodatlösung als Katalysator.

Die in Tab. 8 zusammengestellten Resultate bestätigen die Angabe von Peters und Moody<sup>2)</sup>, dass das Verfahren von Grützner infolge Luftyxidation des Arsenits etwas zu hohe Resultate gibt.

Tabelle 8.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-Arsenitlösung
80	9,66	9,81
81	14,42	14,56
82	19,14	19,32
83	19,21	19,37
84	28,84	29,26
85	38,45	38,65

Die Versuche 86–90 wurden unter Zusatz von 5 *ccm* m-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung ausgeführt, und zwar versetzte man die, wie vorher, alkalisch gemachte Persulfatlösung zuerst mit der Nickelsalzlösung und fügte dann erst das Arsenit zu. Es fällt ein schwarzer Niederschlag von Nickelperoxyd aus, der beim Zusatz der Arsenitlösung verschwindet. Die Lösung wurde nicht erhitzt, sondern unmittelbar nach dem Lösen des Nickelniederschlags angesäuert und mit Permanganatlösung titriert. Die Resultate sind, wie ersichtlich, bedeutend höher als bei den vorhergehenden Versuchen ohne Nickelzusatz, ein Zeichen, dass durch den Ablauf der Nickelperoxyd-

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> a. a. O.

Arsenitreaktion die Oxydation des Arsenits durch den Luftsauerstoff sehr gefördert wird. Vermischt man die alkalische Persulfatlösung zuerst mit der Arsenitlösung und fügt erst dann die Nickellösung zu, so ergeben sich bei sofortiger Titration viel zu niedrige Resultate, z. B. wurden für 14,41, 24,01 *ccm* 0,1 n-Persulfatlösung nur 9,49, 13,46 *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung verbraucht. Ähnliche Werte werden erhalten, wenn man die alkalische Arsenitlösung mit dem Nickelsalz versetzt und zum Schluss das Persulfat zugibt. In diesen Fällen bildet sich kein Nickelperoxyd.

Tabelle 9.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-Arsenit- lösung
86	9,67	10,42
87	14,42	15,56
88	19,25	20,33
89	24,01	24,68
90	28,81	30,08

Methode von Kempf: Nach Kempf wird die Persulfatlösung mit einem Überschuss an 0,1 n-Oxalsäurelösung versetzt; dann wird eine Lösung von 0,2 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 20 *ccm* 10 %iger Schwefelsäure zugefügt. Nachdem die Mischung etwa 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt worden ist, wird der Oxalsäureüberschuss mit 0,1 n-Permanganatlösung zurücktitriert. Die Versuche in Tab. 10 sind mit 30–40 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung ausgeführt. Das Flüssigkeitsvolumen vor der Rücktitration mit Permanganat betrug stets 100 *ccm*. In den Versuchen 91–97 wurde im übrigen die Arbeitsvorschrift von Kempf eingehalten, nur variierte man die Erhitzungsdauer auf dem Wasserbade. Alle diese Versuche ergaben, wie man sieht, viel zu hohe Resultate. Wird die Erhitzungsdauer auf 2 Minuten herabgesetzt, so verläuft die Reaktion unvollständig (Vers. 98). Erhöhung des Silberzusatzes auf das Doppelte (Vers. 99) oder Herabsetzung desselben auf den vierten Teil (Vers. 100 bis 102) bringt keine Verbesserung der Resultate. Ohne Silberzusatz genügt selbst halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nicht zum vollständigen Ablauf der Reaktion (Vers. 103, 104).

Wir prüften das Verfahren von Kempf auch an einem reinen, dreimal umkrystallisierten Kaliumpersulfat nach; 0,2702 g dieses Salzes verbrauchten nach dem Ferrosulfatverfahren 19,87, 19,86, 19,87 *ccm* 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 99,35, 99,25, 99,35 % K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Nach Kempf wurden dagegen für dieselbe Menge Salz 20,83, 20,77 *ccm* 0,1 n-(COOH)<sub>2</sub>-Lösung verbraucht, entsprechend 104,1, 103,8 %

$K_2S_2O_8$ ! Dieselben Differenzen zeigten sich immer wieder bei vielfach wiederholten Analysen anderer Präparate von Kalium- oder Ammoniumpersulfat.

Tabelle 10.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n - $K_2S_2O_8$ - Lösung	Zugesetzt <i>ccm</i> 1%ige $Ag_2SO_4$ - Lösung	Erhitzungs- dauer Minuten	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n - $(COOH)_2$ - Lösung
91	19,09	20	30	19,58
92	19,14	„	15	19,41
93	19,09	„	„	19,65
94	19,11	„	10	19,50
95	19,09	„	„	19,49
96	9,52	„	5	10,08
97	9,49	„	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9,61
98	9,46	„	2	8,85
99	9,47	40	5	10,18
100	9,50	5	5	9,93
101	23,68	„	„	24,39
102	33,16	„	„	33,90
103	9,51	—	20	9,02
104	9,46	—	30	9,14

Um zu prüfen, ob die Fehler der Methode von Kempf auf eine Zersetzung der Oxalsäure unter den Versuchsbedingungen zurückzuführen seien, versetzte man 20 *ccm* einer Oxalsäurelösung mit 5 oder 20 *ccm* der sauren Silbersulfatlösung, verdünnte mit Wasser auf 100 *ccm* und erhitzte 15 Minuten auf dem Wasserbade. In drei Versuchen wurden 18,60, 18,66, 18,60 *ccm* 0,1 n- $KMnO_4$ -Lösung verbraucht. Behandelte man die Oxalsäure gleichartig, jedoch ohne Zusatz von Silbersalz, so benötigte man 18,75, 18,74 *ccm* 0,1 n- $KMnO_4$ -Lösung; bei direkter Titration verbrauchte die Oxalsäure 18,74 *ccm* 0,1 n- $KMnO_4$ -Lösung. Daraus ergibt sich, dass in Gegenwart von Silbersalz wohl eine Zersetzung der Oxalsäure stattfindet, die aber nicht hinreicht, um die Abweichungen bei der Persulfatbestimmung vollständig zu erklären (vergl. S. 19).

Methode von Erich Müller und Ferber: Das Verfahren wird ausgeführt, indem man 5 g Kaliumjodid mit 10 *ccm* angesäuerter Ferrosulfatlösung versetzt und das etwa ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat beseitigt. Die Flasche wird, nach Zugabe der zu untersuchenden Persulfatlösung und Ergänzung mit Wasser zu etwa 30 *ccm*, verschlossen und der Inhalt nach 5 Minuten mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Der Luft-sauerstoff soll während des Reaktionsablaufs ausgeschlossen sein. An der Luft ergeben sich, wie die Vers. 105—110 in Tab. 11 zeigen, etwas zu hohe

Resultate. In den Versuchen 111 und 112 unterblieb der Zusatz des Ferrosalzes, die Titration erfolgte nach 15 Minuten. Diese Versuche bestätigen die schon von Schwicker festgestellte Tatsache, dass die Persulfat-Jodidreaktion bei der von Müller und Ferber angewendeten hohen Jodidkonzentration auch in Abwesenheit von Ferrosalz in etwa 15 Minuten fast quantitativ abläuft. Die austitrierten Lösungen bläuten in beiden Versuchen beim Stehen etwas nach. Zur dauernden Entfärbung wurden noch etwa 0,12—0,15 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung benötigt.

Tabelle 11.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n - $K_2S_2O_8$ - Lösung	<i>ccm</i> 0,1 n - $FeSO_4$ - Lösung	Reaktions- volumen <i>ccm</i>	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n - $Na_2S_2O_3$ - Lösung
105	19,21	10	30	19,38
106	19,14	„	„	19,27
107	14,40	„	„	14,56
108	19,19	„	60	19,31
109	38,33	„	„	38,45
110	19,14	„	90	19,07
111	19,18	—	50	18,99
112	19,18	—	„	19,18

Jodometrische Verfahren von Zombory und Schwicker: Die Verfahren beruhen auf der Beschleunigung der Persulfat-Jodidreaktion durch Neutralsalze. Zombory verwendete bei den Untersuchungen von 0,01 n-Persulfatlösungen, 1—1,5 g Kaliumjodid und 2,5 g Kaliumchlorid und titrierte das ausgeschiedene Jod nach 50—60 Minuten mit 0,01 n-Thiosulfatlösung. King und Jette setzten mit 0,8 g Kaliumjodid und 4 g Kaliumchlorid um.

Schwicker arbeitete in etwa 0,1 n-Kaliumpersulfatlösung, die mit 3—4 g Ammoniumchlorid und 1—2 g Kaliumchlorid versetzt wurde. Das Flüssigkeitsvolumen betrug nur 20—30 *ccm*. Beim Auflösen des Ammoniumchlorids kühlt sich die Flüssigkeit sehr ab. Die Titration erfolgte in der auf etwa 40° C gebrachten Lösung nach 10—15 Minuten.

Die Versuche 113, 114, 118 in Tab. 12 zeigen, dass die Reduktion des Persulfats in den 10 % Kaliumchlorid enthaltenden Lösungen in 1 Stunde bei Zimmertemperatur vollständig ist, wenn etwa das Vierfache der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumjodid angewendet wird. Ist weniger Kaliumjodid zugegen, so muss man länger warten (Vers. 115—117), ist der Kaliumjodidüberschuss grösser, so genügt halbstündiges Stehen (Versuch 120). Der Ersatz des Kaliumchlorids durch Kaliumbromid hat keine Vorteile (Vers. 123, 124). Das von Schwicker empfohlene Ammonium-

chlorid ist ebenso gut brauchbar wie Kaliumchlorid. Bei 40° verläuft die Reaktion ganz wie Schwicker angibt innerhalb 15 Minuten vollständig (Vers. 127—128), bei Zimmertemperatur nur dann, wenn man in sehr konzentrierten Lösungen arbeitet und einen grossen Kaliumjodidüberschuss anwendet (Vers. 126). Versuch 129 ist in stark salzsaurer Lösung ausgeführt. Beim Hinzufügen der Salzsäure erwärmt sich die Flüssigkeit und diese Wärme reicht hin, um die Reaktion in 10 Minuten zum Ablauf zu bringen. Infolge Luftyoxydation des Kaliumjodids in stark saurer

Tabelle 12.

Vers.-Nr.	An- gewendet ccm 0,1 n- K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	g KJ	Zusatz	F <sub>2</sub> - aktions- volumen	Behandlung	Ver- braucht ccm 0,1 n- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Lösung
113	23,87	2,4	4 g KCl	40	1 Stde. bei Zimmertemp.	23,99
114	24,10	1,6	„ „	„	„ „ „	24,00
115	24,10	0,8	„ „	„	„ „ „	21,28
116	24,10	„	„ „	„	2 Stdn. „ „	23,74
117	23,87	„	„ „	„	3 „ „ „	23,95
118	9,53	„	„ „	„	1 Stde. „ „	9,60
119	9,53	„	„ „	„	1/2 „ „ „	9,18
120	9,53	2,4	„ „	„	1/2 „ „ „	9,60
121	19,87	2	5 g KCl	„	15 Min. „ „	18,02
122	19,87	„	2,5 g „	„	„ „ „ „	14,44
123	19,87	„	5 g KBr	„	„ „ „ „	18,27
124	19,87	„	2,5 g „	„	„ „ „ „	15,20
125	19,87	„	5 g NH <sub>4</sub> Cl	„	„ „ „ „	19,05
126	9,66	„	„ „	20	„ „ „ „	9,56
127	28,62	„	„ „	90	„ „ bei etwa 40°	28,52
128	19,19	„	„ „	40	„ „ „ „ „	19,11
129	19,23	„	10 ccm HCl (1,19)	40	10 „ „ „ 30—40°	19,38

Lösung fallen die Resultate aber etwas zu hoch aus. Andere Versuche in salz- oder schwefelsaurer Lösung mit oder ohne Zusatz von Neutralsalzen zeigten, dass durch Anwendung von Säuren keine Verbesserung der Bedingungen für die jodometrische Persulfatbestimmung zu erzielen ist. Diese Versuche sollen deshalb nicht einzeln angeführt werden.

Die Versuche in Tab. 13 sind nach Schwicker ausgeführt, indem man das Persulfat nicht direkt mit Kaliumjodid umsetzte, sondern zuerst mit 40 ccm 0,1 n-Kaliumferrocyanidlösung zum Sieden erhitzte und erst dann das entstandene Ferricyanid jodometrisch bestimmte. Diese Bestimmung erfolgte nach R. Lang<sup>1)</sup>, indem man die Lösung nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volumen Salzsäure (1:1) verdünnte, 1 g

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. 138, 274 (1924).

Kaliumjodid zusetzte und das frei gewordene Jod nach 15 Minuten mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titrierte. Wie man sieht, gibt das Verfahren sehr befriedigende Resultate.

Tabelle 13.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Lösung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Lösung
130	9,60	9,64
130a	14,47	14,48
131	19,19	19,18
132	23,99	23,96
133	28,81	28,73

Methode von Erich Müller: Nach Müller bringt man 25 *ccm* 2 n-NaOH-Lösung in einen Erlenmeyerkolben, gibt 2 g Kaliumjodid zu und hierauf die zu untersuchende Persulfatlösung. Die Lösung färbt sich von unterjodiger Säure langsam gelblich. Man erhitzt nun und hält die Flüssigkeit durch 3 Minuten in gelindem Sieden, wobei die unterjodige Säure in Jodat übergeht. Nach dem Abkühlen fügt man 30 *ccm* 2 n-Schwefelsäure zu und titriert das frei gewordene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Da bei dem Verfahren von Müller Wasserstoffsuperoxyd stört, prüften wir die von uns angewendete Persulfatlösung auf etwa anwesendes Wasserstoffsuperoxyd. 50 *ccm* der Lösung wurden durch einen Tropfen 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung dauernd rot gefärbt, mit Titansulfatlösung trat keine Färbung ein. Die Lösung ist also frei von Wasserstoffsuperoxyd. Zur Herstellung der Alkalilauge dienten teils Natriumhydroxyd aus Natrium, teils reinstes Kaliumhydroxyd von Kahlbaum.

Die Versuche 134–143 sind der Müllerschen Vorschrift entsprechend ausgeführt. Ein Vergleich der zweiten und der letzten Spalte der Tab. 14 ergibt, dass in allen Fällen zu niedrige Resultate erhalten wurden. Die Fehler schwanken zwischen 1 und 8 %. In den Versuchen 149, 150 wurde bei Gleichhaltung der übrigen Bedingungen der Laugezusatz abgeändert. Die Resultate werden dadurch nicht wesentlich beeinflusst. In Versuch 151 liess man die Reaktion bei Zimmertemperatur ablaufen. Auch dies hatte keine Verbesserung der Ergebnisse zur Folge. Aus den Versuchen 144–148 und 152 ergibt sich dagegen sehr deutlich der grosse Einfluss der Jodkaliummenge, und zwar sowohl beim Arbeiten in der Siedehitze wie bei Zimmertemperatur. Mit zunehmendem Jodkaliumzusatz werden die Resultate immer schlechter, bis der Fehler in dem mit 6 g Kaliumjodid ausgeführten Versuch 148 auf über 12 % ansteigt.

Tabelle 14.

Vers.- Nr.	An- gewendet <i>ccm</i> 0,1 n- $K_2S_2O_8$ - Lösung	<i>g</i> K J	<i>ccm</i> 2 n- Lauge	Reaktions- volumen <i>ccm</i>	Behandlung	Ver- braucht <i>ccm</i> 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ - Lösung
134	9,52	2	25	35	3 Minuten gekocht	8,79
135	10,51	„	„	55	„ „	9,74
136	19,14	„	„	„	„ „	18,97
137	19,16	„	„	45	„ „	18,22
138	19,09	„	„	„	„ „	18,30
139	19,07	„	„	„	„ „	18,41
140	38,10	„	„	65	„ „	37,40
141	19,35	„	„	50	„ „	18,69
142	19,39	„	„	100	„ „	18,61
143	19,36	„	„	200	„ „	18,40
144	19,01	0,5	„	55	„ „	18,78
145	18,95	1	„	„	„ „	18,66
146	18,95	2	„	„	„ „	18,32
147	18,97	4	„	„	„ „	17,16
148	18,97	6	„	„	„ „	16,63
149	19,07	2	12	45	„ „	18,43
150	19,18	„	50	70	„ „	18,27
151	19,01	„	25	55	5 Std. b. Zimmertemp.	18,27
152	18,98	4	„	„	„ „	17,98

Wir wandten das Verfahren von Müller auch auf das S. 29 erwähnte, dreimal umkrystallisierte Kaliumpersulfat an. Für 0,2702 *g* des Salzes wurden 18,85, 18,86 *ccm* 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung verbraucht, entsprechend einem Gehalt des Persulfates von 94,26, 94,30 %  $K_2S_2O_8$ , während nach dem Ferrosulfatverfahren, wie S. 29 angegeben, im Mittel ein Gehalt von 99,32 % festgestellt wurde.

Um die Ursache der Fehler des Müllerschen Verfahrens aufzufinden, untersuchten wir das Verhalten der alkalisch gemachten Lösungen von Jod und Jodat. Eine abgemessene Menge der üblichen jodkaliumhaltigen 0,1 n-Jodlösung wurde mit 25 *ccm* 2 n-Natronlauge versetzt. Das gelbgefärbte Gemisch wurde erhitzt und 3 Minuten im Sieden erhalten, wobei es sich entfärbte. Nach dem Abkühlen säuerte man an und titrierte mit Thiosulfat. Die Versuche 153—157 (Tab. 15) zeigen, dass man auf diese Art immer um einige Zehntel *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung weniger verbraucht als der angewendeten Jodmenge entspricht. Die Versuche 158, 159 sind wie die vorhergehenden durchgeführt, jedoch wurde die alkalische Jodlösung vor dem Ansäuern mit 2 *g* Kaliumjodid versetzt. Der Minderverbrauch an Thiosulfatlösung beträgt nun fast 1 *ccm*.

Annähernd die gleichen Resultate erhält man, wenn man die Jodlösung alkalisch macht und sie unmittelbar darauf ansäuert, also das Erhitzen unterlässt: 20,79 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, mit 25 *ccm* 2 n-NaOH-Lösung versetzt und hierauf mit 30 *ccm* 2 n-Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten 20,50 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Setzte man der Jodlösung 2 g Jodkalium zu, so waren nach dem Ansäuern nur noch 20,10 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung notwendig.

Tabelle 15.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n-Jod- Lösung	<i>g</i> KJ	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Lösung
153	5,38	—	5,15
154	10,76	—	10,29
155	10,78	—	10,35
156	16,09	—	15,88
157	21,52	—	21,25
158	16,09	2	15,10
159	16,09	2	15,10

Da das Jod beim Kochen in alkalischer Lösung in Jodat übergeht, müssen dieselben Erscheinungen zu beobachten sein, wenn man von vornherein von Kaliumjodatlösung ausgeht. Die Versuche in Tab. 16 bestätigen

Tabelle 16.

Vers.- Nr.	Angewendet <i>ccm</i> 0,1 n - KJO <sub>3</sub> - Lösung	<i>ccm</i> 2 n- Lauge	<i>g</i> KJ	Behandlung	Verbraucht <i>ccm</i> 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Lösung
160	15,95	5	1,6	sofort angesäuert	15,60
161	15,95	20	„	„ „	15,45
162	15,92	50	2	„ „	15,20
163	15,95	20	1,6	15 Minuten b. Zimmertemp.	15,47
164	15,95	„	„	Über Nacht b. „	15,55
165	15,95	„	„	3 Minuten gekocht	15,50
166	15,95	„	—	sofort angesäuert	15,89
167	15,43	„	—	15 Minuten b. Zimmertemp.	15,41
168	15,95	„	—	„ „ „ „	15,90
169	15,39	25	—	3 Minuten gekocht	15,28

dies. Sie sind mit einer 0,1 n-Kaliumjodatlösung ausgeführt, das Flüssigkeitsvolumen betrug etwa 55 *ccm*. In den Versuchen 160—162 wurde die Jodatlösung mit Lauge alkalisch gemacht, nach Zusatz von Kaliumjodid sofort angesäuert und mit Thiosulfat titriert. Man sieht, dass auch hier

beträchtliche Verluste im Wirkungswert auftreten, und zwar steigt der Verlust mit der Alkalikonzentration etwas an. Es muss aber bemerkt werden, dass sehr wahrscheinlich die Alkalikonzentration selbst nicht der maßgebende Faktor ist, sondern vielleicht die geringe Erwärmung der Flüssigkeit während des Ansäuerns mit 2 n-Schwefelsäure. Die Erwärmung der stark alkalischen Lösungen ist naturgemäß grösser als die der schwach alkalischen. Die Versuche 163—165 zeigen, dass es für die Ergebnisse gleichgültig ist, ob man die alkalischen Jodatlösungen kürzere oder längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt, oder ob man sie zum Sieden erhitzt. In den Versuchen 166—169 unterblieb der Zusatz von Jodkalium. Hier behielt die Jodatlösung ihren Wirkungswert annähernd bei. Andere, hier nicht angeführte Versuche zeigten, dass der Verlust an Wirkungswert von jodidhaltigen Jodatlösungen auch davon abhängt, wie man die Neutralisation der alkalischen Flüssigkeiten mit 2 n-Schwefelsäure durchführt. Bei den in der Tabelle zusammengestellten Versuchen wurde die Schwefelsäure der alkalischen Lösung immer allmählich unter Umschwenken zugefügt. Schüttete man aber die Säure in einem Zuge in die alkalische Lösung, so ergaben sich mitunter Minderwerte von 1 *ccm* und darüber. Vielleicht spielen in diesem Falle lokale Erwärmungen eine Rolle, die einen rascheren Zerfall der während des Ansäuerns gebildeten labilen Verbindungen bedingen.

*Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

---

## Die Trennung des Bleis von Ba, Sr und Ca mit Ammonacetat.

Von  
J. Majdel.

Chemisches Institut der König Alexander I. Universität Laibach (Jugoslavien).

[Eingegangen am 3. Oktober 1930.]

### 1. Allgemeines.

Die Trennung des Bleis von  $\text{SiO}_2$  (bezw. der Gangart des Erzes) basiert auf der Löslichkeit des  $\text{PbSO}_4$  in Ammonacetat. Nachfolgend einige neue Angaben über die Löslichkeit des  $\text{PbSO}_4$  in Ammonacetat.

Auf Grund der Löslichkeit des  $\text{PbSO}_4$  in Ammonacetat suchte man bisher die Trennung des Bleis von Ba und Sr auszuführen. Theoretisch ist eine solche Trennung vollkommen möglich; sie wird auch in modernen Anleitungen stets empfohlen. Die weiter unten angeführten Versuche beweisen jedoch, dass die angeführte Trennung des Bleis von Ba und Sr vollkommen ausgeschlossen ist: je mehr Barium in der Probe anwesend