Eine neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit.

Von

LAUNCELOT W. ANDREWS.¹

Wenn Kaliumjodid in neutraler Lösung mit Chlorwasser titriert wird, bis das als Indikator zugesetzte Chloroform entfärbt ist, so findet bekanntlich eine der Gleichung

entsprechende Reaktion statt.

Andererseits ist es vielleicht nicht so wohl bekannt, daß bei Gegenwart eines großen Überschusses von Salzsäure bei der Titration, unter Anwendung von Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid als Indikator, die Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

In beiden Fällen wird die Beendigung der Reaktion durch die Entfärbung der nicht mit der Lösung mischbaren Flüssigkeit gekennzeichnet.

Die nach Gleichung 1 verlaufende Reaktion ist bereits vor langer Zeit von A. und F. DUPRÉ² zur Titration von Jodiden verwendet worden.

Versuch 1. Um den Einfluß von Salzsäure auf den Verlauf der Reaktion festzustellen, titrierte ich 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumjodidlösung in Gegenwart von 5 ccm Chloroform mit Chlorwasser. Nach Zusatz von 75.4 ccm Chlorwasser wurde das Chloroform farblos. Die Titration wurde jetzt mit weiteren 5 ccm der

¹ Ins Deutsche übertragen nach dem Manuskript von J. KOPPEL.

² *Lieb. Ann.* 94 (1855), 365.

Jodkaliumlösung unter Zusatz von 15, 20 und 30 ccm starker Chlorwasserstoffsäure ausgeführt; es wurden verbraucht 25.04, 25.22 und 25.25 ccm Chlorwasser. Das Ende der Reaktion war sehr scharf zu erkennen.

Demnach ist zur Vollendung der Reaktion bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure ungefähr dreimal so viel Chlorwasser erforderlich als bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, wie es auch die Theorie verlangt. Es würde wahrscheinlich die theoretische Menge Chlorwasser (75.75 ccm) verbraucht werden, wenn die durch die Reaktion selbst erzeugte relativ geringe Menge Chlorwasserstoffsäure (Gleichung 1) durch Zusatz von Calciumkarbonat neutralisiert würde.

Versuch 2. Um den Einfluss kleinerer Säuremengen festzustellen, wurde die Titration wie vorher wiederholt, nur wurden je 2, 5 und 10 ccm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt; verbraucht wurden 34.1, 26.9, 26.0 und 25.6 ccm Chlorwasser.

Arbeitet man anstatt mit Chlorwasser mit einer Lösung von Kaliumjodat, so hängt die Stufe, auf der die Reaktion stehen bleibt, gleichfalls von der Konzentration der Säure ab. Ist diese gering, so wird nur das Jod freigemacht, entsprechend der folgenden Gleichung:

ist jedoch ein grosser Salzsäureüberschuss vorhanden, so verläuft die Reaktion:

Im ersteren Falle (Gleichung 3) bleibt das nicht mit dem Wasser mischbare Lösungsmittel violett, im letzteren wird es farblos, während die darüberstehende Lösung sich durch das Chlorjod hellgelb färbt. — Die wahrscheinliche Erklärung dieses Verhaltens ist, dass das Jodchlorid als Salz einer sehr schwachen Base in neutraler oder schwach saurer Lösung der Hydrolyse unterliegt, wobei ein Hydroxyd und eine Säure entsteht, und zwar nach der Gleichung

das Jodhydroxyd (die unterjodige Säure), welches einer spontanen Umwandlung in Jodsäure u. s. w. anheimfällt. Durch einen grossen Überschuss von Salzsäure dagegen wird die Hydrolyse zurück-

gedrängt. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird sowohl durch die bereits beschriebenen als auch durch die folgenden Versuche bestätigt. — Die Vorteile, die sich für praktische Zwecke aus dem Ersatz des Chlorwassers durch Kaliumjodatlösung ergeben, sind ohne weiteres klar, und die bereits erwähnten Versuche gaben Anlaß zu der Hoffnung, daß die Verhinderung der Hydrolyse des Jodchlorids sich praktisch vollständig durchführen liefse. Die folgenden Versuche zeigen, daß dieses erreicht werden kann.

Bestimmung von Jodiden.

Versuch 3. Eine $\frac{1}{5}$ -norm. Jodatlösung mit 9.7465 g reinem sauren Kaliumjodat $[\text{KH}(\text{JO}_3)_2]$ im Liter wurde hergestellt; nach der Theorie (Gleichung 4) entspricht jeder ccm dies Lösung 16.60 mg Kaliumjodid oder 12.685 mg Jod in einem Jodid. 10 ccm einer Kaliumjodidlösung, welche pro Liter 20.6000 g reines Salz enthielt, wurden in eine mit Glasstopfen versehene Flasche von etwa 250 ccm Inhalt zusammen mit etwa 5 ccm Chloroform, 20 ccm Wasser und 30 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.21) gebracht und das Gemisch mit der $\frac{1}{5}$ -norm. Jodatlösung titriert, bis das Chloroform entfärbt war. Nach jedem Jodatzusatz wurde heftig geschüttelt; der Endpunkt der Reaktion ließ sich sehr scharf erkennen. Erforderlich waren 12.43 ccm der Jodatlösung, also wurden 157.7 mg oder 76.54 % Jod gefunden. Nach der Theorie sind im Jodkalium 76.42 % Jod.

Versuch 4. Angewandt wurden 15 ccm Jodlösung und 33 ccm Chlorwasserstoffsäure ohne Zusatz von Wasser; im übrigen wurde die Titration ganz wie bei Versuch 3 ausgeführt. Verbraucht wurden 18.62 ccm Jodatlösung, entsprechend 236.2 mg oder 76.42 % Jod.

Versuch 5. Angewandt wurden 25 ccm der Jodidlösung, 50 ccm Chlorwasserstoffsäure, kein Wasser; im übrigen wurde wie bei 3 gearbeitet. Verbraucht wurden 31.15 ccm der Jodatlösung, entsprechend 395.1 mg oder 76.72 % Jod.

Versuch 6. Es wurden 30 ccm der Jodidlösung und 50 ccm Chlorwasserstoffsäure ohne weiteren Wasserzusatz wie bei Versuch 3 titriert. Es waren erforderlich 37.12 ccm der Jodatlösung, die 470.0 mg oder 76.19 % Jod entsprachen.

Aus diesen Versuchen ergaben sich die folgenden praktischen Vorschriften. Die Lösung des zu bestimmenden Jodids ist mit einer

genügenden Menge konzentrierter Chlorwasserstoffsäure anzusäuern, so daß am Ende der Titration in der Lösung wenigstens 15 % HCl enthalten sind; eine größere Menge schadet nichts. Nach Zusatz von 5 ccm Chloroform wird in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{5}$ -norm. Jodatlösung titriert, bis das Chloroform entfärbt ist.

Bestimmung von freiem Jod.

Es ist klar, daß freies Jod nur halb so viel einer solchen Jodatlösung verbraucht wie die gleiche Quantität Jod in Form von Jodid; daher ist ein ccm der $\frac{1}{5}$ -norm. Jodatlösung 25.370 mg freiem Jod äquivalent. Das Jod kann in Form einer Lösung in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol u. s. w. oder in fester Form vorhanden sein. Die Titration wird ebenso wie bei der Bestimmung der Jodide ausgeführt. Zu der folgenden Titration wurde eine Lösung von bekanntem Gehalt an Jodid und Jod verwendet.

Versuch 7. Angewandt wurden 5 ccm der Jodidlösung, 344.7 mg Jod, 10 ccm Chlorwasserstoffsäure und 5 ccm Chloroform; im übrigen wurde wie bei 3 gearbeitet; 19.85 ccm Jodat waren erforderlich. Da von diesem 6.20 ccm für das Jodid verbraucht wurden, so kommen auf das freie Jod 13.65 ccm entsprechend 346.3 mg. Dies Resultat ist etwas zu hoch, zweifellos weil nicht genügend Salzsäure angewendet worden war. Es sollten wenigstens 20 ccm zugesetzt werden.

Bestimmung von Chromaten.

Das Chromat wird in einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt aufgelöst und zwar verwendet man wenigstens etwas mehr als drei Moleküle Jodid auf je zwei Moleküle Chromsäure. Nach Zusatz von 5 ccm Chloroform und soviel rauchender Salzsäure, daß diese nach der Titration dem halben Volumen der Flüssigkeit entspricht, titriert man wie gewöhnlich mit Jodat auf farblos. Fehlende Salzsäure kann noch während der Titration ergänzt werden. Die Differenz zwischen dem für das Jodid allein erforderliche Jodat und der für Jodid und Chromat gemeinsam verbrauchten Menge ist dem letzteren äquivalent.

Versuch 8. Angewandt wurden 5 ccm Kaliumjodidlösung (vgl. Versuch 3) 36.8 mg Kaliumdichromat, 5 ccm Wasser, 20 ccm

Chlorwasserstoffsäure. Verbraucht wurden 2.53 ccm Jodatlösung. Da von der letzteren 6.20 ccm dem Jodid entsprechen, so entfallen 3.67 ccm auf das Chromat; diese zeigen 36.3 mg Kaliumdichromat an.

Bestimmung von Chloraten.

Die Titration wird in derselben Weise wie bei den Chromaten ausgeführt. Nach dem Ansäuern mit der vorgeschriebenen Salzsäuremenge läßt man das Gemisch in dicht geschlossener Flasche etwa 10 Minuten stehen, damit die Reaktion vollständig zu Ende geht. Ein weiteres vierundzwanzigstündiges Stehen ändert die Resultate nicht. Für jedes Molekül Chlorsäure müssen mehr als 3 — besser noch 4 — Moleküle Jodid verwendet werden.

Versuch 9. Es wurden angewandt: 5 ccm einer Kaliumchloratlösung mit 70.3 mg Salz, 25 ccm Jodidlösung (vgl. Versuch 3), 50 ccm Chlorwasserstoffsäure und 5 ccm Chloroform. Nachdem das Gemisch 15 Minuten im verschlossenen Gefäß gestanden hatte, wurde mit $\frac{1}{5}$ -norm. Jodatlösung titriert. Verbraucht wurden 13.65 ccm. Da für das Jodid allein 31.00 ccm erforderlich waren, so entfallen auf das Chlorat 17.35 ccm, entsprechend 70.90 mg.

Die Versuche 10 und 11 waren dem letzten ähnlich; nur wurde die Dauer der Reaktion auf 1 Minute abgekürzt bzw. sofort titriert. Es wurden nur 69.80 bzw. 69.55 mg Chlorat gefunden.

Versuch 12. Ein Gemisch von 5 ccm der Chloratlösung, 25 ccm der Jodidlösung und 40 ccm Salzsäure blieb 24 Stunden stehen und erforderte sodann 13.77 ccm Jodat, welche 70.41 mg Kaliumchlorat entsprachen.

Versuch 13. Zur Titration eines Gemisches von 5 ccm einer Kaliumchloratlösung (33.46 mg Chlorat), 10 ccm der Jodidlösung und 20 ccm Chlorwasserstoffsäure, welches 10 Minuten stehen blieb, wurden verbraucht 4.23 ccm Jodatlösung. Da für das Jodid allein 12.40 ccm erforderlich waren, so entfielen auf das Chlorat 8.17 ccm, was 33.39 mg KClO_3 entspricht.

Bestimmung von Antimon und Arsen.

Es war sehr wahrscheinlich, daß in Gegenwart von genügenden Mengen Chlorwasserstoffsäure zwischen Jodsäure und Antimontrioxyd oder Arsentrioxyd der folgenden Reaktion quantitativ verläuft

Vorläufige orientierende Versuche zeigten nun, daß bei Gegenwart von Arsen oder Antimon, wenn zuviel Salzsäure vorhanden war, die Endreaktion undeutlich wird, was wahrscheinlich auf Dissoziationerscheinungen der Pentachloride dieser Elemente zurückzuführen ist. Es zeigte sich, daß 30 % Chlorwasserstoffsäure — berechnet auf das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmenge am Schlusse der Titration — über die zulässige Maximalgrenze hinausgehen, während dies für 25 % nicht der Fall ist; die Minimalgrenze liegt andererseits nahe bei 12 oder 15 % Säure. Man sieht also, daß die geeignete Konzentration der Chlorwasserstoffsäure auf ziemlich enge Grenzen beschränkt ist, die allerdings nicht so nahe bei einander liegen, daß beim Arbeiten tatsächlich Schwierigkeiten entstehen. Die Schärfe der Endreaktion wird bei keinem bekannten volumetrischen Verfahren übertroffen, wenn Bromide oder sonstige färbende in Chloroform lösliche Substanzen ausgeschlossen werden.

Versuch 14. Angewandt wurden 20 ccm Wasser, 30 ccm Chlorwasserstoffsäure und 25 ccm Antimonlösung, die im Liter 31.251 g sorgfältig, gereinigtes Kalium-Antimonyltartrat enthielt (0.7813 g Salz in 25 ccm). Verbraucht wurden 23.62 ccm Jodatlösung, die 283.9 mg Antimon entsprechen. Es wurden also 36.34 % Antimon gefunden, während 36.13 % berechnet sind.

Versuch 15. Es wurden angewandt 25 ccm der erwähnten Antimonyllösung und 25 ccm Chlorwasserstoffsäure. Zur Titration waren 23.50 ccm Jodat erforderlich, die 282.5 mg Antimon entsprechen; gefunden also 36.16 % Sb.

Versuch 16. Angewandt wurden 25 ccm ArsentrioxydLösung und 50 ccm Chlorwasserstoffsäure; verbraucht wurden 24.45 ccm Jodatlösung, die 242.1 mg Arsentrioxyd entsprechen. Durch Titration mit Jodlösung in Gegenwart von Bikarbonat in der üblichen Weise ergab sich, daß die Natriumarsenitlösung 243.8 mg Arsentrioxyd enthielt.

Versuch 17. Zur Titration eines Gemisches von 5 ccm der Arsenitlösung, 10 ccm Wasser und 5 ccm Chlorwasserstoffsäure waren erforderlich 4.91 ccm Jodatlösung, die 48.6 mg As_2O_3 äquivalent sind. Jodometrisch wurden gefunden 48.8 mg.

Versuch 18. Angewandt: 20 ccm Arsenitlösung, 40 ccm Chlorwasserstoffsäure. Verbraucht 19.69 ccm Jodat, entsprechend 194.9 mg Arsentríoxýd. Jodometrisch fanden sich 194.7 mg.

Versuch 19. Angewandt: 15 ccm Arsenitlösung und 30 ccm Chlorwasserstoffsäure. Zur Titration verbraucht 14.79 ccm Jodat, entsprechend 146.4 mg Arsentríoxýd. Die jodometrische Titration ergab 146.3 mg.

Bei diesen Versuchen blieb das Gemisch 10 bis 60 Minuten vor der Titration stehen, ausgenommen bei Nr. 16, wo bereits nach etwa einer Minute titriert wurde. 15 Minuten sollen jedoch mindestens bis zur Titration vergehen. Kupfer stört die Titration von Arsen oder Antimon nicht. Das Arsen in Pariser Grün und ähnlichen Verbindungen kann sehr schnell und genau bestimmt werden, indem man die gewogene Substanz in 50 ccm Salzsäure (1.1 spez. Gew.) in einer verschlossenen Flasche löst, 5 ccm Chloroform und sodann bis fast zur Entfärbung des letzteren aus einer Bürette Jodatlösung hinzufügt. Nachdem das Gemisch 15 Minuten gestanden hat, wird die Titration in der gewöhnlichen Weise zu Ende geführt.

Versuch 20. 20 ccm der Arsenitlösung wurden wie bei Versuch 18 titriert und erforderten 8.95 ccm Jodat. Das gleiche Volumen dieser Lösung wurde mit 1 g Kupfersulfat versetzt und erforderte sodann 9.00 ccm Jodat zur Titration. In beiden Fällen waren 20 ccm rauchende Chlorwasserstoffsäure vorhanden.

Bestimmung von Eisen.

Jodchlorid wirkt auf Ferrosalze oxydierend und diese Reaktion kann zur Titration der letzteren in derselben Weise benutzt werden, wie für die Bestimmung des Antimons bereits beschrieben. Die Endreaktion ist langsam und entbehrt der Schärfe, welche die anderen Titrationsen auszeichnet. Wenn die Färbung des Chloroforms durch Zusatz von Jodat zerstört ist, so kehrt sie allmählich zurück. Zusatz von Manganochlorid scheint für die Verschärfung der Endreaktion von Vorteil zu sein, doch bedarf dieser Punkt noch der näheren Aufklärung. Gegenwart von Oxalsäure beeinflusst die Resultate nicht, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

Versuch 21. Angewandt wurden 0.2492 g Ammoniumferrosulfat, 15 ccm der Jodlösung, 30 ccm Salzsäure und ein kleiner Krystall von Manganosulfat. Verbraucht wurden 21.77 ccm Jodatlösung, von denen 18.60 für das Jodid erforderlich waren, so daß

3.17 ccm für das Eisen verblieben. Dies entspricht 35.44 mg Eisen oder 14.22 %. Theorie: 14.25 %.

Versuch 22. Angewandt wurden 2.0874 g Ammoniumferrosulfat, 20 ccm Wasser und 30 ccm Chlorwasserstoffsäure. Beim Titrieren mit einer Kaliumjodatlösung (B) die 2.10 % stärker war als eine $\frac{1}{6}$ -norm. Lösung, von der also 1 ccm 11.42 mg Eisen äquivalent war, wurden 26.06 ccm verbraucht, entsprechend 297.6 mg Eisen oder 14.26 %.

Versuch 23. Es wurden 2.0843 g Ammoniumferrosulfat und ca. 1 g Oxalsäure, das übrige wie bei Nr. 22 angewandt. Verbraucht wurden 25.95 ccm der Jodatlösung B, welche 296.3 mg oder 14.22 % Eisen entsprechen.

Die hier beschriebene Methode ist ebenso allgemeiner Anwendung fähig wie die BUNSENSche Destillationsmethode; die Resultate sind von derselben Genauigkeit wie die der letzteren; außerdem kann man sie einfacher und schneller erhalten. In verschiedenen Fällen, wo BUNSENS Verfahren nicht anwendbar ist, so z. B. bei der Titration von Arsen oder Antimon in Gegenwart von Kupfer läßt sich die hier beschriebene Methode ohne weiteres ausführen.

Chemical Laboratory of the University of Iowa, 5. Mai 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1903.