Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Jodometrie. R. Kempf¹⁾ weist auf eine Fehlerquelle bei der Titration saurer Jodlösungen, z. B. bei der jodometrischen Eisenbestimmung, hin, die darin besteht, dass sich bei langsamem Zulaufen der Thiosulfatlösung und nicht genügendem Umschütteln über der schwereren, jodhaltigen Lösung eine getrennte dünne Schicht des zulaufenden Thiosulfats bildet, und in diese die Salzsäure der unteren diffundiert und eine Zersetzung des Thiosulfats im Sinne von:

Dafür spricht die Beobachtung einer schwachen Opaleszenz des Reaktionsgemisches am Schluss der Titration infolge ausgeschiedenen Schwefels und ein Minderverbrauch an Thiosulfat, der auf die Umsetzung der gebildeten schwefligen Säure mit J. nach:

zurückzuführen ist.

Dass es in der Tat auf die Arbeitsweise, d. h. die Geschwindigkeit der Durchmischung der reagierenden Stoffe ankommt, beweist der Verf. durch zwei Parallelversuche. Zu zwei zur Titration in gleicher Weise vorbereiteten Eisenchloridlösungen wurde Thiosulfat in gleichem Zutropfen zugegeben, dabei die eine (A) zeitweise gelinde, die andere (B) dauernd kräftig geschüttelt. Es ergab sich ein Eisentiter der Thiosulfatlösung für A = 0,00568 g Fe, für B = 0,00566 g Fe entsprechend einem Fehler von 0,4%. Dabei zeigte A schwache Opaleszenz, während B nicht im geringsten getrübt war.

Es ist somit zur Erzielung richtiger Werte erforderlich, die Flüssigkeit dauernd in lebhafter Bewegung zu erhalten.

Der Verf. macht auf die Möglichkeit derselben Fehlerquelle bei der jodometrischen Chlorkalkbestimmung nach Bunsen aufmerksam. Nach dieser Methode wird die Thiosulfatlösung ohne jedes Rühren zugesetzt. Demnach ist hier auf Abwesenheit eines grösseren Säureüberschusses besonders zu achten.

Über Nachfärbungen bei jodometrischen Titrationen von Antimonpentachlorid macht E. R. E. Müller²⁾ einige Angaben. Danach besteht bei dieser Methode nicht nur die Unsicherheit der Erkennung des Farbumschlags infolge von Verzögerung und von Zwischenfarben, sondern auch noch eine dritte infolge der Erscheinung des Nachbläuens. Diese tritt namentlich beim längeren Stehenlassen der Lösung auf, und zwar zumeist von der Oberfläche und der dem Licht zugekehrten Seite her in Form von Strahlen. Im späteren Verlauf und nach

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 30, I, 71 (1917). — ²⁾ Chem. Ztg. 38, 1137 (1914).

wiederholter Entfärbung der Lösung, fand strahlenlose Nachfärbung statt. Der Mehrverbrauch an Thiosulfat belief sich nach 30 Tagen auf 185 *ccm* Thiosulfat. Die Antimonchloridlösung enthielt Zinn-tetrachlorid, das nach den 30 Tagen nicht reduziert war. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann der Verf. nicht geben.

Fehlerquellen bei der Jodometrie bespricht M. A. Leclère¹⁾. Ausser den von Mohr erwähnten störenden Einflüssen von Karbonaten und Bikarbonaten geben allgemein Stoffe von alkalischer Reaktion bei der Jodtitration mit Thiosulfat Anlass zu Fehlern²⁾. Wie Verf. zeigt, ist daher diese Methode nur in neutraler oder schwach saurer Lösung zulässig. Zu diesen Stoffen alkalischer Reaktion gehören Borax, Dinatriumphosphat und Ammonkarbonat. Eine Temperatursteigerung auf etwa 40 °C wirkt weiterhin störend. Auch die Arbeitsweise, ob die Vermischung und Durchmischung der Lösungen langsam oder schnell verläuft, ist von Einfluss, und zwar derartig, dass eine Korrektur nicht angebracht werden kann.

Liegt somit eine alkalische Lösung vor, so empfiehlt es sich, dieselbe zunächst zu neutralisieren. Man entfärbt ein gemessenes Quantum der Jodlösung mit Thiosulfat und neutralisiert unter Zusatz von 1⁰/₁₀₀ igem Helianthin mit $\frac{n}{10}$ H₂SO₄; zu einem zweiten gleichgrossen Volumen Jodlösung wird die zuvor ermittelte Menge $\frac{n}{10}$ H₂SO₄ zugesetzt und dann, wie üblich, mit Thiosulfat titriert. Die Resultate sind sehr exakt.

Über die Bildung von Hypojoditen und ihre Wirkung auf Natriumthiosulfat — eine Fehlerquelle bei gewissen Jod-Titrationen — macht J. P. Batey³⁾ Angaben. Bei der Titration von Antimon mit Jod in Bikarbonatlösung zeigten sich Differenzen, wenn — auf indirektem Wege — ein Überschuss von Jodlösung zur Antimonlösung gesetzt und dieser mit Thiosulfat zurückgenommen wurde. Wie eine Reihe von Versuchen zeigte, liegt die Bildung von Hypojoditen vor, welche Thiosulfat zu Schwefelsäure oxydieren.

Bei der Titration von Antimonsalzen — in Form von Brechweinstein — in Bikarbonatlösung wuchs der Verbrauch an Jod mit der Bikarbonatmenge bei indirekter Titration, so dass nur dann die gleichen Werte wie bei der direkten gefunden wurden, wenn der Gehalt an Bikarbonat 1 bis 1,5 g für je 0,15 g Antimon nicht überstieg.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei Abwesenheit von Antimon; NaHCO₃ verbraucht Jod, was durch einen Minderverbrauch an Thiosulfat festzustellen ist.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 9, 341 (1914). — ²⁾ Vergl. Topf, diese Ztschrft. 26, 163 (1887); W. Fresenius und L. Grünhut, ebenda 44, 197 (1905). — ³⁾ Analyst 36, 132 (1911).

Die Ursache liegt in der Bildung von Natriumhypoiodit, die sich bekanntlich namentlich in alkalischer Lösung abspielt. Dieses Hypoiodit oxydiert Thiosulfat über Tetrathionat zu Sulfat nach:

Die Schwefelsäuremenge entsprach in saurer Lösung in der Tat dem Mehrverbrauch an Jod nahezu. Gleichzeitig entstehendes Jodat hat nicht dieselbe Wirkung.

Da nun freie Kohlensäure die Hypoioditbildung unterdrückt, so ist es vorteilhaft, für die Gegenwart oder das Entstehen von freier Säure bei der Titration in Bikarbonatlösung zu sorgen. Solche wird aber bei der Antimontitration nach:

geliefert. Sorgt man aber dafür, dass genügend HJ entsteht, d. h. dass genügend Antimon zugegen ist, so wird aus dem Bikarbonat auch genügend Kohlensäure in Freiheit gesetzt, um die Alkalität des Bikarbonats genügend weit herunter zu drücken, um Hypoioditbildung zu vermeiden. Daraus erklärt sich die oben angegebene Grenze des Mengenverhältnisses $\text{Sb}:\text{NaHCO}_3$.

Über die Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens stellt E. Rupp²⁾ erneut Versuche an, nachdem Schwicker³⁾ angegeben hatte, dass dieselbe fast nur zur Bestimmung der schwefligen Säuren zu gebrauchen ist. Ihre oxydative Wirkung nach:

hinsichtlich deren bei erhöhten Temperaturen eine erhebliche Steigerung zu vermuten war, liess eine wesentliche Erweiterung ihrer Anwendbarkeit gegenüber der in Bezug auf Temperatursteigerung begrenzten indirekten Oxydimetrie mit Jod erwarten. Wie durch Versuche festgestellt wurde, ändert Jodsäure ihren Titer gegen Thiosulfat nicht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad in Gegenwart von verdünnter H_2SO_4 , auch nicht in weiterer Gegenwart von freiem J. Ebenso bleibt Kaliumjodat in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodid ebenfalls bei längerem Erhitzen titerbeständig.

Obgleich somit die Vorbedingungen für die Durchführbarkeit von Resttitrationen erfüllt sind, ist ihre Anwendbarkeit beschränkt auf diejenigen wenigen Fälle, in denen die aus dem zu analysierenden Objekt hervorgehenden Oxydations-, bzw. Zerfallprodukte indifferent sind gegen freies Jod, freien HJ und Jodkalium.

So ergab eine Versuchsreihe zur Titration von arseniger Säure mit Jodsäure auf keinem Wege brauchbare Resultate. Die As_2O_3 -Lösung wurde in die mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte Jodatlösung gegossen. Das hierbei ausgeschiedene, bzw. in die Lösung gegangene

¹⁾ Vergl. Anmerkung 2 auf S. 269. — ²⁾ Arch. der Pharm. **243**, 98 (1905). — ³⁾ Chem. Ztg. **15**, 845 (1891).

freie J wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben und darauf der Jodsäureüberschuss titriert. Es wurden zu hohe Jodsäurewerte gefunden, weil, wie durch besondere Versuche erwiesen wurde, der umgekehrte Prozess: Reduktion der gebildeten Arsensäure durch Jod zu arseniger Säure und Jodsäure eintrat. Da somit, selbst durch Erhitzen auf freiem Feuer, das freie Jod nicht schnell genug entfernt werden konnte, wurde nun versucht, das frei gemachte Jod und die überschüssige Jodsäure durch Titration zu bestimmen. Auch hierbei konnten genügend konstante Werte nicht erzielt werden. Die Ausschüttelung des freien Jods mit Chloroform endlich gab wohl befriedigende Resultate, erwies sich aber als unzuverlässig und umständlich.

Versuche zur Bestimmung von Rhodanwasserstoff ergaben ebenfalls unsichere Werte. Nach:

scheidet sich Jod aus, das sich aber mit HCN nach

umsetzt. Es geht J unter Bildung von Jodeyan in Lösung und der nebenbei entstehende HJ verbraucht weitere Mengen von Jodsäure. Hier half auch das Ausschütteln mit Chloroform nicht mehr.

Zu positiven Ergebnissen führte dagegen die Titration der Ameisensäure, da diese nach:

zerfällt. Da weiterhin diese Säure durch J nicht oxydiert wird, so zeigt sich hier zugleich die überlegene oxydative Wirkung der Jodsäure. Das Gemisch von Jodatlösung, Schwefelsäure und Ameisensäure wird in wohlverschlossenem Stöpselglas ca. 30 Minuten auf dem Wasserbad unter zeitweiliger Lüftung des Stöpsel erhitzt, danach das Jod durch Erhitzen verjagt und der Jodsäureüberschuss titriert. Die Ameisensäurebestimmungen ergaben im Mittel zu 100,1 %.

Vergleichsweise wurde Ameisensäure auch mit Bromsäure titriert. Dieselbe wurde schon von Feit und Kubierschky¹⁾ und von Schwicker²⁾ mit Erfolg verwendet.

Das Gemisch von 1 *ccm* 10%iger Ameisensäure, Kaliumbromat und 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure wird im offenen Erlenmeyerkolben so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach etwa einer Stunde die Flüssigkeit entfärbt und der Bromgeruch verschwunden ist. Nach Erkalten wird auf 75—100 *ccm* verdünnt, einige *ccm* verdünnte H_2SO_4 und 1—2 *g* KJ zugesetzt und mit Thiosulfat wie üblich titriert. Bei Verwendung von 10 *ccm* ca. 2,5%iger Kaliumbromatlösung und einstündiger Erhitzung wurden die besten Resultate erzielt. Da das abgespaltene Brom nicht wieder oxydierbar und leicht flüchtig ist, so fallen die Beschränkungen, welche für die Anwendung von Jodsäure gültig sind, hier vollständig weg, und wird man daher die Jodsäure als oxydimetrisches Oxydationsagens überhaupt vollkommen ausschalten.

Schleicher.

¹⁾ Chem. Ztg. 15, 351 (1891). — ²⁾ Chem. Ztg. 15, 845 (1891).