

Vergleich zwischen Bernsteinsäure, Arsentrioxyd und Silberchlorid als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie.

Von

J. K. PHELPS und L. H. WEED.¹

Die Anwendung eines Gemisches von Jodid und Jodat im Überschuss ist von verschiedenen Seiten als sehr genaue und zweckmäßige Methode zur quantitativen Bestimmung verschiedener Säuren bei der Alkalimetrie und Acidimetrie vorgeschlagen worden. KJELDAHL² empfahl die Anwendung dieser Reagentien zur Bestimmung von Stickstoff als Ammoniak in organischen Substanzen. Später zeigte FURRY,³ daß die Konzentrationsbedingungen den Endpunkt der Reaktion beeinflussen; in sehr verdünnten Lösungen trat eine Nachfärbung auf, welche, wie er nachwies, eher auf unvollständige Wirkung der Mineralsäuren zurückzuführen ist als auf die gelöste Kohlensäure. GRÖGER⁴ bewies die Anwendbarkeit des Jodid-Jodatgemisches in der Alkalimetrie und Acidimetrie für die Bestimmung von $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen der Säuren und der Alkalihydroxyde, Carbonate und Sulfide. Die Säuren behandelte er direkt mit einem Überschuss des neutralen Jodid-Jodatgemisches und bestimmte das freigemachte Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indicator. Der Titer des Thiosulfats war entweder eingestellt gegen eine gewogene Jodmenge oder durch das Jod, welches freigemacht war durch Einwirkung überschüssiger Salzsäure und jodatfreien Jodids auf eine gewogene Menge Kalium-

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 366.

³ *Amer. Chem. Journ.* **6**, 341.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* **1890**, 353.

jodat in Lösung. Bei den Alkalihydroxyden, Carbonaten und Sulfiden wurden die Lösungen mit einem Überschufs von Normalmineralsäure behandelt, der dann in der beschriebenen Weise bestimmt wurde. Die so erhaltenen Resultate verglich er mit denen, die sich bei der direkten Titration der Alkalilösungen mit $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure unter Anwendung von Lackmus und Phenolphthalein ergaben, und bei den Säuren durch analoge Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxydlösung. Die Übereinstimmung war gut, ausgenommen bei den Carbonaten, wo die jodometrischen Resultate zu niedrig ausfielen, selbst wenn die Lösungen 30 Minuten vor Ausführung der Titration standen. In einer späteren Mitteilung schlug GRÖGER¹ Kaliumjodat als Urtiter der Jodometrie, Acidimetrie und Alkalimetrie vor. Die Resultate sind gut, aber die Anwendung des Verfahrens für praktische Arbeiten wird nicht nur dadurch schwierig, dafs man reines Kaliumjodat haben mufs, sondern auch durch die Notwendigkeit, jodatifreies Kaliumjodid benutzen zu müssen.

Die praktische Schwierigkeit, die man gewöhnlich bei der Anwendung von Arsen trioxyd als Urtiter der Jodometrie findet, liegt nach unserer Erfahrung in der Tatsache, dafs in den meisten Fällen das reinste umsublimierte Arsenoxyd bei der Behandlung mit Alkalihydroxyd oder Bicarbonat keine klare Lösung gibt. Auf welche Ursache auch dieser unlösliche Rückstand zurückzuführen sein mag — ob auf eine geringe Einwirkung der alkalischen Lösung auf das Glas oder auf Verunreinigungen im Natriumhydroxyd oder im Bicarbonat —, ihre Gegenwart allein macht es für genaue Untersuchungen wünschenswert, die Möglichkeit zu haben, die mit Arsen trioxyd als Urtiter erhaltenen Resultate prüfen zu können.

In früheren Mitteilungen² ist gezeigt worden, dafs Bernsteinsäure, unter Anwendung von Cochenille als Indicator, als Urtiter für die genaue Bestimmung einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Ammoniumhydroxyd dienen kann, und dafs auch Bernsteinsäure, Malonsäure, Benzoesäure, Phtalsäure, sowie Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid, mit Phenolphthalein als Indicator, als Urtiter für $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen von Natriumhydroxyd und Bariumhydroxyd Verwendung finden können. Die unten angeführten Ergebnisse zeigen, dafs Bernsteinsäure auch als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie mit demselben Genauigkeitsgrade dienen kann, wie

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1890, 385.

² *Amer. Journ. Sci.* 23, 211; *Z. anorg. Chem.* 53, 361 und die vorstehende Mitteilung.

die besten früher benutzten Urtiterbestimmungen, nämlich Titration gegen eine $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von reinem Arsenoxyd oder die gravimetrische Bestimmung des Gehaltes einer Salzsäurelösung als Silberchlorid.

Für diese Untersuchung wurden Salzsäure- und Schwefelsäurelösungen von ungefähr $\frac{1}{10}$ -Normalität hergestellt durch Verdünnen der reinen Säuren des Handels in der üblichen Weise. Den genauen Gehalt der Chlorwasserstoffsäurelösung ermittelte man durch Fällen bestimmter Mengen derselben durch überschüssiges Silbernitrat in Gegenwart weniger Tropfen Salpetersäure in Platinschalen oder in Glasbechern als Silberchlorid. Letzteres wurde durch Asbest unter Druck im Platinfiltratiegel abgesaugt, nachdem die Fällung 24 Stunden im Dunkeln gestanden hatte.

Die Natriumhydroxydlösung bereitete man durch Verdünnen von reinem Natriumhydroxyd, welches nach KÜSTERS Methode¹ dargestellt war, mit frisch ausgekochtem destillierten Wasser. Die Natriumhydroxydlösung befand sich in einer geschlossenen Flasche, die in der üblichen Weise mit einer Dreiwegbahnbürette in Verbindung stand. Die Lösung wurde vor der Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft durch Natronkalkröhren geschützt. Den genauen Gehalt dieser annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung bestimmte man durch Titration gegen die Normal-Salzsäure und gegen reine Bernsteinsäure, wie in der bereits zitierten Mitteilung angegeben ist. Den genauen Gehalt der $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure stellte man durch Titration gegen $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydroxydlösung mit Phenolphthalein fest.

Die $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Arsentrioxyd wurde sorgfältig bereitet durch Behandeln von 4.9500 g des reinsten Arsentrioxyds des Handels, das zweimal sublimiert war, in einem Becher mit 50 ccm destilliertem Wasser mit 50 ccm einer Lösung, die 12 g Natriumhydroxyd enthielt, das nach KÜSTERS Methode bereitet war. Nachdem das Arsentrioxyd durch schwaches Erwärmen gelöst war, brachte man die Lösung in eine geeichte Literflasche, wobei man zum Nachspülen so viel Wasser verwendete, dafs das Volumen ungefähr 250 ccm betrug. Die Lösung wurde dann mit gereinigtem Kohlendioxyd gesättigt und bei der richtigen Temperatur auf 1 l aufgefüllt.

Die Jodlösung von ungefähr $\frac{1}{10}$ -Normalität stellte man her durch Auflösen von Jod in einer wässrigen Lösung von Kaliumjodid, worauf man ihren genauen Gehalt durch Titration gegen die

¹ *Z. anorg. Chem.* **41**, 474.

Normallösung von Arsen trioxyd in Gegenwart von Natriumbicarbonat und Stärkelösung feststellte.

Die ungefähr $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Natriumthiosulfat wurde erhalten durch Auflösen des reinen Natriumthiosulfats des Handels in destilliertem Wasser. Den genauen Gehalt dieser Lösung fand man durch Titration mit Jodlösung und Stärke.

Bei dieser Untersuchung wurden Kaliumjodid und Kaliumjodat zuerst in solchen Mengen in Lösung gebracht, daß sie nach Beendigung der Reaktion im Überschufs vorhanden waren. Man liefs sodann in die Lösung bestimmte Mengen der $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure hineinlaufen, welche das Jod frei machte. Hierauf fügte man Natriumthiosulfatlösung in geringem Überschufs hinzu und bestimmte diesen Überschufs entweder durch Zusatz von mehr Salzsäure oder von Jodlösung bis das Auftreten der Blaufärbung anzeigte, daß die Reaktion vollendet war. Bei allen Versuchen in Tabelle 1 kamen 1 g Kaliumjodid und 50 ccm einer Kaliumjodatlösung zur Anwendung, die hergestellt war durch Auflösen von 3.3400 g Jodat in 1 l destilliertem Wasser. Wahrscheinlich wegen der Gegenwart von saurem Kaliumjodat in der verwendeten Jodatprobe wurde bei Zusatz der Kaliumjodatlösung zum Kaliumjodid eine geringe Jodmenge frei gemacht. Dieses entfernte man entweder durch Kochen, bis die charakteristische Farbe des Jods verschwand, oder durch Zusatz

Tabelle 1.

Nr.	angew. HCl-Lösg. g	HCl-Wert der			Fehler, bezogen auf HCl
		angew. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. g	angew. Jod-Lösg. g	gefundenen HCl g	
1	0.1074	0.1075	—	0.1075	+0.0001
2	0.1074	0.1074	—	0.1074	±0.0000
3	0.1074	0.1075	—	0.1075	+0.0001
4	0.0520	0.0520	—	0.0520	±0.0000
5	0.1560	0.1562	—	0.1562	+0.0002
6	0.0645	0.0712	0.0068	0.0644	-0.0001
7	0.0968	0.1068	0.0101	0.0967	-0.0001
8	0.0645	0.0712	0.0067	0.0645	±0.0000
9	0.0968	0.1068	0.0101	0.0967	-0.0001
10	0.0484	0.0534	0.0050	0.0484	±0.0000
11	0.0645	0.0748	0.0104	0.0644	-0.0001
12	0.0484	0.0534	0.0050	0.0484	±0.0000
13	0.0645	0.0712	0.0066	0.0646	+0.0001

verdünnter Natriumthiosulfatlösung, bis die Blaufärbung von Stärkelösung nicht mehr sichtbar war. Bei allen in dieser Tabelle verzeichneten Versuchen wurden vor Beginn der Titration 5 ccm einer Lösung von Kartoffelstärke zugesetzt.

Bei den Versuchen 1—5 dieser Tabelle bestimmte man das überschüssige Natriumthiosulfat durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure bis zum Auftreten der Stärkefärbung, während bei den anderen Versuchen der Überschufs mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung ermittelt wurde. Bei den Versuchen 1—7 wurde das bei Zusatz des Jodats zum Jodid frei gemachte Jod durch Kochen in der beschriebenen Weise entfernt; bei den Versuchen 8—13 dagegen entfärbte man die Jodlösung durch verdünntes Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indicator.

Den Gehalt der Salzsäure, welche zum Freimachen des Jods benutzt wurde, stellte man sowohl als Silberchlorid wie auch durch eine $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydroxydlösung fest, deren genauen Gehalt man durch Titration mit den organischen Stoffen bestimmt hatte, wie wir in einer früheren Mitteilung gezeigt haben.¹ An jener Stelle ist auch bewiesen worden, daß die Titer, welche man einerseits mit Silberchlorid, andererseits mit den organischen Stoffen erhält, innerhalb der Versuchsfehler gleich sind. Aus einer Betrachtung der Tabelle 1, in welcher die Einwirkung einer $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure, deren Gehalt als Silberchlorid und durch die erwähnten organischen Stoffe festgestellt war, verglichen wird mit $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen von Natriumthiosulfat und Jod, deren Gehalt man durch eine sorgfältig bereite Arsentrioxydlösung bestimmt hatte, ergibt sich deutlich, daß die beiden Urtiter, Silberchlorid und die organischen Stoffe, sich mit dem dritten Urtiter, der mit den erwähnten Vorsichtsmafsregeln hergestellten Arsentrioxydlösung in Übereinstimmung befinden.

Weiterhin zeigt sich, daß die Unvollständigkeit der Wirkung der Mineralsäuren auf ein Jodid-Jodatgemisch in verdünnter Lösung, auf die FURRY² aufmerksam gemacht hat, unter den hier benutzten Bedingungen mit $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen nicht eintritt. Dies ergibt sich besonders schlagend im Hinblick auf die verschiedenen Verfahren, die bei den angeführten Versuchen zur Anwendung kamen. Als jedoch mit $\frac{1}{100}$ -norm. Lösungen von Jod, Thiosulfat und Salzsäure

¹ *Z. anorg. Chem.* 53, 361 und die vorstehende Mitteilung.

² l. c.

und dem Jodid-Jodatgemisch gearbeitet wurde, zeigte sich die von FURRY beobachtete Erscheinung sehr deutlich und man erhielt verhältnismäßig große Abweichungen in den Werten.

Dafs dies Verfahren der Titerstellung in der Alkalimetrie auch in Gegenwart von Carbonaten Anwendung finden kann, ergibt sich aus der Tabelle 2. Bei den hier verzeichneten Versuchen wurden bestimmte Mengen der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Natriumhydroxyd aus einer Bürette abgemessen und sodann verschieden lange Zeit mit Kohlendioxyd behandelt, wodurch das Natriumhydroxyd in Carbonat oder Bicarbonat übergeführt wurde. Hierauf setzte man einen Überschufs von Schwefelsäure zu und vertrieb das freigemachte Kohlendioxyd vollständig aus einer Lösung durch Kochen in einem Kolben, der mit dem Kugelende einer gewöhnlichen Chlorcalciumröhre verschlossen war, um mechanischen Verlust zu vermeiden; das Kochen wurde fortgesetzt bis das Volumen um $\frac{1}{3}$ reduziert war. Nach dem Abkühlen bestimmte man den Säureüberschufs auf zwei Wegen: bei Versuch 1—4 durch direkte Titration, mit Phenolphthalein als Indicator, mit der $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydroxydlösung, bei den Versuchen 5—8 dagegen nach einem anderen Verfahren. Es wurde nämlich nach dem Abkühlen 1 g Kaliumjodid und 50 ccm der beschriebenen Kaliumjodatlösung zugesetzt, nachdem das freie Jod aus dieser Jodid-Jodatlösung durch verdünntes Natriumthiosulfat entfernt worden war; bestimmte Mengen der $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung wurden dann im Überschufs hinzugesetzt und dieser Überschufs durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung entfernt.

Die in der letzten Spalte von Tabelle 2 verzeichneten Differenzen

Tabelle 2.

Nr.	Dauer d. Behandlung mit CO ₂ , Min.	angew. NaOH-Lösung g	angew. H ₂ SO ₄ -Lösung g	HCl-Wert der bis z. Farbumschlag verbr. NaOH-Lösg., g	angew. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung g	bis z. Farbumschlag verbr. Jod-Lösg., g	Differenz bezogen auf HCl g
1	15	0.1012	0.1306	0.0293	—	—	+0.0001
2	30	0.1012	0.1219	0.0205	—	—	+0.0002
3	15	0.1349	0.1524	0.0172	—	—	+0.0003
4	30	0.1349	0.1568	0.0216	—	—	+0.0003
5	15	0.1012	0.1306	—	0.0302	0.0013	+0.0005
6	30	0.1012	0.1306	—	0.0302	0.0013	+0.0005
7	15	0.1349	0.1742	—	0.0392	0.0004	+0.0005
8	35	0.1349	0.1742	—	0.0552	0.0162	+0.0003

zeigen, daß der Gehalt der Schwefelsäure etwas höher ist als die Summe des ursprünglich angewendeten Natriumhydroxyds und des Natriumhydroxyds oder Jods und Thiosulfats, die zur Bestimmung der Schwefelsäure dienten. Hieraus scheint hervorzugehen, daß die Unterschiede wahrscheinlich zwei Ursachen zuzuschreiben sind: dem Experimentalfehler und vielleicht einem geringen mechanischen Verlust von Schwefelsäure während des langen Kochens.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine nicht flüchtige Säure, wie Schwefelsäure, mit Genauigkeit zur Bestimmung von Alkalicarbonaten auf den beiden beschriebenen Wegen verwendet werden kann. Das wesentliche bei der genauen Titration mit einer Lösung von Natriumhydroxyd und Phenolphthalein als Indicator ist, wie wohl bekannt, das Fehlen von Carbonat ebenso wie bei Anwendung des Jodid-Jodatgemisches.¹ Dies kann leicht durch Kochen erreicht werden wie bei den angeführten Versuchen.

Aus diesen Ergebnissen ist zu erkennen, daß die Gehalte der in der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie benutzten Lösungen ebenso genau gefunden werden können durch Titration gegen gewisse reine organische Säuren als Urtitersubstanzen, wie gegen die besten bekannten Ur-titer, die man gewöhnlich verwendet, nämlich die $\frac{1}{10}$ -norm. Arsen-trioxydlösung oder die $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure, deren Gehalt als Silberchlorid bestimmt ist. Bernsteinsäure wurde als Ur-titer bei dieser Untersuchung verwendet, weil sie leicht in reinem Zustande zu erhalten ist und sich reichlich im Wasser löst. Es ist aber nach den früher mitgeteilten Daten² ohne weiteres ersichtlich, daß Malonsäure, Benzoesäure, Phtalsäure, sowie die Anhydride von Bernstein- und Phtalsäure, mit demselben Grade der Genauigkeit benutzt werden können.

¹ GRÜGER, *Zeitschr. angew. Chem.* **1890**, 353.

² *Z. anorg. Chem.* **53**, 361 und die vorstehende Mitteilung.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.