

Die Bestimmung des Nitratstickstoffs ergab bei der Reduktion a) mit Eisenpulver und Schwefelsäure 1,0 mg, b) mit Devardascher Legierung 0,5 mg, c) mit Zinkstaub und Natronlauge 0,3 mg, d) mit Arndtscher Legierung 1,5 mg in 10 ccm.

Bei der Reduktion nach Schlösingscher Methode wurden 0,08 mg Salpêtrstickstoff festgestellt.

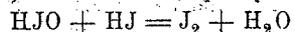
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass als brauchbare Methode der Nitratbestimmung im Harn nur die Schlösing-Grandéausche¹⁾ Methode in Betracht kommt, allerdings muss das erhaltene Gas auf seinen Gehalt an Stickoxyd quantitativ untersucht werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

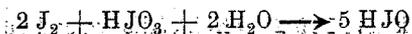
Nachweis und Bestimmung der Halogensauerstoffverbindungen. Zur Bestimmung von Hypojodit in saurer, wie auch in neutraler und alkalischer Lösung gibt V. Cofman²⁾ ein Verfahren an, das sich auf die Umsetzung dieser Säure mit Phenolen gründet³⁾. Es bilden sich schnell beständige und wenig lösliche Jodverbindungen. Freies Jod und andere Jodverbindungen vermögen diese Jodierung nicht herbeizuführen. Man verfährt wie folgt:

Eine bestimmte Menge der zu analysierenden Lösung wird mit KJ versetzt, angesäuert und das in Freiheit gesetzte J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gemessen. Zu einer zweiten Probe setzt man zunächst einen Überschuss an Phenol und dann erst das KJ zu. Die Differenz der gefundenen Jodmengen entspricht dem Gehalt an HJO und zwar entsprechen gemäß:



zwei Atome Jod einem Molekül HJO. Vergleichende Bestimmungen nach der Methode von Penôt-Mohr ergaben gute Resultate.

Es folgen kinetische Untersuchungen, aus denen hervorgeht, dass die Umsetzung



eine bimolekulare Reaktion ist und dass die Jodierung von Phenolen

¹⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 141 (1900). — ²⁾ Bull. soc. chim. de France [4] 27, 234 (1920). — ³⁾ Journ. Chem. Soc. 115, 1040 (1919).

nicht durch JCl , sondern durch HJO erfolgt, welches aus ersterem durch Hydrolyse entsteht.

Über Penots chlorometrische Methode hat J. Clarens¹⁾ Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass bei der direkten Titration von Hypochlorit mittels arseniger Säure infolge Bildung von ClO_2 Fehler auftreten, so dass um 2 bis 3% zu niedrige Resultate erhalten werden. Gibt man die As_2O_3 langsam zu der Hypochloritlösung, so beobachtet man bei starker Beleuchtung, dass sich das Reaktionsgefäss in einem bestimmten Moment mit Dämpfen füllt, und man bemerkt gleichzeitig einen an Ozon erinnernden Geruch. Ein gleiches wurde bei Gemischen von Hypochlorit und Chlorit beobachtet. Penots Methode führt offenbar gegen Ende zu einem ähnlichen Gemisch, und zwar dadurch, dass die aus der grösstenteils undissoziierten unterchlorigen Säure gebildete stark dissoziierte HCl die schwache Alkalität der Lösung derartig vermindert, dass eine Oxydation zu Chlorat und vorübergehend auch zu ClO_2 stattfindet. Dadurch wird der Befund an HClO vermindert. Chlorit als Zwischenstufe von Hypochlorit und Chlorat ist also immer in Lösungen von HClO vorhanden.

Der Endpunkt der Methode von Penot wird, wie bekannt, durch Tüpfelproben auf KJ-Stärkepapier erkannt, und zwar erst kurz vor dem Ende der Reaktion. Man kann nun nach Angabe des Verf. diesen Endpunkt allmählich erkennen, wenn man zur Lösung einige Kristalle KBr zusetzt, welche gelbes Hypobromit bilden, dessen Farbtiefe sich im Laufe der Titration allmählich aufhellt.

Dieser Indikator zeigt aber auch die oben erwähnte Nebenreaktion, indem die gelbe Farbe nach anfänglichem Abnehmen sich in einem gegebenen Augenblick vertieft, um erst bei weiterem Zusatz von As_2O_3 langsam ganz zu verschwinden. Gleichzeitig tritt an Stelle des Hypobromitgeruchs ein solcher nach Br , das aus der Zersetzung des unbeständigen BrO_2 entsteht. Der Verf. empfiehlt daher folgende Arbeitsweise. Eine erste Probe nach Penot titriert gibt den Verbrauch an As_2O_3 an. Ein gleiches Volumen davon wird dann zunächst in das Reaktionsgefäss gegeben und dann unter Umschütteln die Hypochloritlösung zugefügt. Man beobachtet hierbei am Bläuen von KJ-Stärkepapier, dass noch Hypochlorit vorhanden ist. Ein weiterer tropfenweiser Zusatz von As_2O_3 beendet alsdann die Umsetzung.

Auf diese Weise wird die Titration mittels einer Jodlösung bekannten Titers nach Mohr umgangen und zugleich der Fehlbetrag der Penotschen Methode bestimmt.

Zur Bestimmung des Chlors in Perchloraten schlägt W. Senften²⁾ vor, das Perchlorat mit Chromschwefelsäure zu erhitzen,

¹⁾ Compt. rend. 159, 183 (1914). — ²⁾ Ztschrift. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen 12, 17 (1917); durch chem. Zentrbl. 90, II, 392 (1919)

das Zersetzungsprodukt in eine mit wässriger SO_2 beschickte Vorlage zu leiten und das Chlor nach F. Mohr mit AgNO_3 zu titrieren. Man gibt 0,3 bis 0,4 g Perchlorat, 1 bis 2 g pulverisiertes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 25 ccm konz. H_2SO_4 in einen 50 ccm Destillierkolben, der mit einer Gaswaschflasche verbunden ist, die 50 bis 70 ccm gesättigte wässrige SO_2 -Lösung enthält. Man wärmt vorsichtig an und lässt $\frac{1}{4}$ Stde. unter Luftdurchsaugung sieden. Nach Verjagen der überschüssigen SO_2 durch Kochen im Becherglas wird mit etwas KMnO_4 oxydiert, mit Na_2CO_3 neutralisiert und mit AgNO_3 titriert. Gleichzeitig anwesendes Chlorat wird nach bekannten Reduktionsmethoden bestimmt und vom Gesamtchlor abgezogen.

D. Tommasi¹⁾ und B. Sjollema²⁾ haben gezeigt, dass das Perchloration durch Reduktionsmittel in wässriger Lösung reduzierbar ist. Der letztere verwendet Ferrohydroxyd in grossem Überschuss und gibt Vorschriften an, wonach das durch Reduktion erhaltene Chloridion maßanalytisch gemessen und somit die Perchlorsäure quantitativ bestimmt werden kann. Die erhaltenen Resultate sind aber nicht befriedigend, was von V. Rothmund³⁾ in einer Arbeit über Reduktion und Bestimmung der Perchlorate bestätigt wird. Die Suche nach einem anderen geeigneten Reduktionsmittel führt diesen nun zu den von E. Knecht⁴⁾ zur Reduktion von Chloraten angewandten dreiwertigen Titanosalzen. Das nach den Angaben von B. Diethelm und F. Foerster⁵⁾ hergestellte Sulfat findet zur Bestimmung von Perchloraten, wie folgt, Verwendung. Auf 1 Millimol oder 0,1386 g KClO_4 werden 30 ccm einer Titanosulfatlösung, welche ca. $\frac{1}{2}$ Mol Titan und 2 Mol Schwefelsäure im Liter enthält, und 4 ccm konz. H_2SO_4 angewandt und die Mischung eine Stunde in einem mit einem kleinen Kühler versehenen Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von CO_2 gekocht. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Titanosalz mit KMnO_4 oxydiert und schliesslich das Chlor nach Volhard titriert. 6 Versuche, die mit 0,5 bis 1,2 Millimol ausgeführt wurden, zeigten Differenzen von 1 bis 3 Tausendstel Millimol, also 0,1 bis 0,4 mg.

Zur Bestimmung von Chlorat neben Perchlorat wird man ersteres in einer Probe durch Reduktion mit Ferrosalz in saurer Lösung, die Summe von Chlorat- und Perchloratchlor in einer zweiten Probe mittels Titanosulfat ermitteln.

Salpetersäure neben Perchlorat wird man zunächst etwa auf elektrolytischem Wege reduzieren, um alsdann erst Titanosulfat zuzusetzen. Zu erwägen wäre ferner, Titanisulfat zu verwenden und mit Zn oder auf elektrolytischem Wege zu reduzieren, da nach Tommasi⁶⁾ Untersuchungen Perchlorate mit Al, Zn, Cd oder Mg weder in saurer

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 12, 1701 (1879). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 42, 127 (1904). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 62, 108 (1909). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 52, 687 (1913). — ⁵⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. 62, 132 (1908). — ⁶⁾ loc. cit.

noch in alkalischer Lösung, weder bei mittlerer Temperatur noch bei 100° reduziert werden. Zn und NaHSO_3 , also $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, reduzieren bei mittlerer Temperatur leicht.

Nach des Verf. Untersuchungen reduzieren auch die niederen Oxydationsstufen von Vanadin- und Molybdänsalzen, sehr viel langsamer die des Wolframs und nach mehrstündigem Kochen spurenweise auch Chromosalze.

Theoretisch ist dabei von Interesse, dass diese Salze, insbesondere die des Titans und Vanadins, durch die reduzierende Kraft des Zinks erhalten werden, als solche dann auf das Perchloration einwirken, ohne dass Zn selbst mit seinem höheren Reduktionspotential wirkt. Letzteres tritt hier also der spezifischen Geschwindigkeit jener Reduktionsmittel gegenüber in den Hintergrund. Näheres darüber siehe im Original.

Hierzu bemerkt A. Stähler¹⁾, dass die Rücktitration des überschüssigen dreiwertigen Titans nicht angängig sei. Ein von ihm durchgeführter Versuch ergab ein Zuviel von 6,2% NaClO_4 , was auf eine Oxydation des dreiwertigen Titans zu vierwertigem durch das heisse Wasser zurückzuführen sei, wie ein zweiter blinder Versuch lehrte.

Demgegenüber bestätigten V. Rothmund und A. Burgstaller²⁾ die Beständigkeit einer sauren Lösung von TiCl_3 und $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 1- und $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen, wenn durch Aufsetzen eines Kühlers mit Innenkühlung und einem Dampfraum von 1 mm Weite und durch einen nicht zu langsamen CO_2 -Strom, der über die Flüssigkeit geleitet wird, das Eindringen von Luftsauerstoff verhindert wird. Die Rücktitration ist also zulässig, wie auch E. Knecht³⁾ bestätigt. Der von diesem angewandte Oxalsäurezusatz ist nicht erforderlich. Knecht titriert den TiCl_3 -Überschuss mit Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indikator.

Die von Stähler empfohlene Verwendung des Nephelometers ist wegen der in Lösung kolloidal oder suspendiert vorhandenen Titansäure nicht angängig.

Über Chlorit und Hypochlorit in Chloraten, deren Nachweis und quantitative Bestimmung haben B. Carlson und J. Gelhaar-Mänsbo⁴⁾ Untersuchungen durchgeführt und Analysenvorschriften ausgearbeitet. Es handelt sich hauptsächlich um den Nachweis obiger Verbindungen mit Jodkaliumstärke in saurer Lösung.

Wichtig ist zunächst die Kenntnis des Verhaltens der verschiedenen Chlor-Sauerstoffverbindungen in alkalischer, neutraler und saurer Lösung gegen Jodkaliumstärke, worüber die Verf. folgendes mitteilen:

¹⁾ Chem. Ztg. **33**, 759 (1909). — ²⁾ Chem. Ztg. **33**, 1245 (1909). — ³⁾ Proc. Chem. Soc. **25**, 229 (1909). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **32**, 604 (1908).

1. Unterchlorige Säure und ihre Salze geben in alkalischer, neutraler und saurer Lösung augenblicklich Blaufärbung. Ist Alkali im Überschuss, so verschwindet die Blaufärbung in kurzer Zeit.

2. Chlorige Säure und ihre Salze geben in alkalischer und neutraler Lösung keine Blaufärbung, dagegen wohl bei Überschuss kleinster Säuremengen.

3. Chlorperoxyd verhält sich wie die chlorige Säure.

4. Chlorsäure und ihre Salze geben weder in alkalischer noch neutraler oder schwach saurer Lösung eine augenblickliche Färbung.

5. Überchlorsäure und ihre Salze färben überhaupt nicht; es sei denn, sie liegen in solch hoher Konzentration vor, dass sie unter Jodatbildung oxydierend wirken.

Hypochlorit, bezw. unterchlorige Säure lassen sich am Geruch in ebenso empfindlicher Weise nachweisen, wie auf jodometrischem Wege.

Um nun die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich Chlorit neben Chlorat durch Jodkaliumstärke nachweisen lässt, haben die Verff. Versuche über das Verhalten des Chlorats angestellt und dabei die Natur der Säure, ihre Acidität und die Temperatur variiert, da sich gezeigt hatte, dass der Einfluss namentlich der letzteren beiden ein sehr grosser ist. Dabei zeigte sich, dass Schwefelsäure geeignet ist. Wurden nun bei Zimmertemperatur verschiedene $ccm \frac{n}{10} H_2SO_4$ zugesetzt, so zeigte sich:

bei 2 <i>ccm</i>	Blaufärbung nach 60 Minuten
„ 5 „	„ „ 10 „
„ 10 „	„ „ 3 „
„ 20 „	„ „ 1 „

Zur Verwendung gelangten für jeden Versuch 5 *g* reinstes $KClO_3$ in 100 *ccm* H_2O . Der Jodidzusatz erfolgte unmittelbar nach dem Ansäuern.

Wurde nun der Säurezusatz konstant gehalten — 2 *ccm* — und die Temperatur variiert, so ergab sich:

bei 0°	Blaufärbung nach 80 Minuten
„ 15°	„ „ 55 „
„ 30°	„ „ 20 „

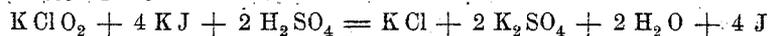
Diese Versuche bestätigen die starke Abhängigkeit der Chlorat-Jodid-Reaktion von der Acidität der Säure und der Versuchstemperatur. Es ist also nicht angängig, bei der Untersuchung von Chlorat auf Chlorit irgendwelche Säuremengen zu der an sich neutralen Lösung zuzugeben, oder aber die Untersuchung mit einer Lösung auszuführen, welche durch Verwenden von warmem Wasser hergestellt wurde und deren Temperatur durch die gebräuchliche Manipulation des «Abkühlens» eine unbestimmte ist. Vielmehr verfähre man, wie folgt: 5 *g* des fraglichen Chlorats werden in 100 *ccm* kaltem Wasser gelöst (beim Erwärmen entstehen leicht Verluste an Cl , $HClO$ und ClO_2) und ein Tropfen Jodidstärke

zugesetzt. Tritt Blaufärbung nicht sogleich ein, so ist kein Hypochlorit vorhanden. Dann werden 2 *ccm* $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 zugesetzt; tritt auch jetzt nicht augenblicklich Blaufärbung auf, so ist auch kein Chlorit zugegen. Über die Empfindlichkeit der Reaktion werden folgende Angaben gemacht:

bei 0,02% HClO in der Lösung starke Reaktion augenblicklich,
 „ 0,0002% „ „ „ „ deutliche „ „ „
 „ 0,000002% „ „ „ „ schwache „ „ nach einigen
 Minuten erst wahrnehmbar.

Chlorit kann in denselben Mengen nachgewiesen werden, doch ist seine Reaktion etwas träger, sie dauert länger. Eine sehr schwache Reaktion erkennt man an dem Aufhellen der nur wenig gedunkelten Lösung beim Zusatz von ein paar Tropfen $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Man kann nach obigem 0,00004% Hypochlorit und Chlorit im Chlorat nachweisen. Bei Gegenwart von viel Chlorid oder Eisenoxydsalzen behält die Reaktion ihre Brauchbarkeit.

Zur quantitativen Bestimmung von Chlorit und Hypochlorit nebeneinander, wie auch zu ihrem qualitativen Nachweis nebeneinander, bediene man sich der Umsetzung des letzteren mit $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung. Diese wird im Überschuss zugesetzt und letzterer mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurückgenommen. Alsdann werden einige Kristalle KJ und einige *ccm* $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 zugesetzt, worauf das nach



ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen werden kann. Man darf aber die Säure nicht auf einmal zusetzen, da sonst Chlorat angegriffen wird; daher setze man in kleinen Anteilen zu und titriere jeweils auf Farblosigkeit.

Zufriedenstellende Resultate gibt diese Methode aber nicht, insbesondere nicht für technische Chloratlösungen. Dagegen lässt sich eine Indigolösung verwenden. Hierbei muss zunächst das Hypochlorit durch As_2O_3 -Lösung zerstört, bzw. bestimmt werden. Man verdünnt auf 200 bis 300 *ccm*; setzt die in einer besonderen Probe ermittelte Menge As_2O_3 -Lösung zu, erhitzt zum Sieden und titriert schnell mit einer auf reines Chlorit eingestellten Lösung von indigoschwefelsaurem Natrium, bis ein letzter Tropfen die Flüssigkeit dauernd grün färbt. Es empfiehlt sich, bei höherer Temperatur zu arbeiten, da die Entfärbung schneller vor sich geht, und den Indigozusatz möglichst auf einmal zu bewerkstelligen, also vorher angenähert zu ermitteln, da alsdann die Resultate nicht zu niedrig und gleichmäßiger ausfallen. Chlorat zerstört das Farbsalz erst später, stört also bei der Bestimmung nicht; ebenso wirkt die Gegenwart von Chlorid nicht störend.

Analysenvorschrift. Verwendet werden eine $\frac{1}{20}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (1 *ccm* = etwa 0,0013 *g* KClO_2) und eine Indigolösung, enthaltend etwa 6 *g* indigoschwefelsaures Natrium pro Liter, die auf eine jodometrisch

bestimmte Chloritlösung eingestellt werden. In der zu untersuchenden Lösung wird das Hypochlorit mittels As_2O_3 - und J-Lösung maßanalytisch bestimmt und einer neuen Probe die daraus berechnete Menge As_2O_3 -Lösung zugesetzt, dann wird auf etwa 250 *ccm* verdünnt und auf 95° erwärmt. Zu der neutralen oder alkalischen Lösung wird so viel verdünnte H_2SO_4 gesetzt, dass die Flüssigkeit eine schwach saure Reaktion erhält, ohne nach Chlor zu riechen. Nun wird möglichst schnell mit Indigo titriert, bis ein Tropfen die Flüssigkeit dauernd grün färbt. Der ungefähre Verbrauch wird durch eine Vorprobe ermittelt, die Analyse durch Zutropfen und Umschütteln vollendet.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde an einer Reihe von künstlich hergestellten Gemischen von Hypochlorit- und Chloritlösungen, sowie an technischen — chloritfreien — Chloratlösungen, denen bekannte Mengen Chlorit zugesetzt wurden, geprüft und erwies sich als für die praktischen Bedürfnisse ausreichend genau.

Eine Methode der differentiaten Jodometrie hat O. L. Barnebey¹⁾ angegeben, die zur jodometrischen Bestimmung von Perjodaten, Jodaten, Bromaten und Chloraten nebeneinander unter Differenzierung der Acidität dient. Von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus ist die Reaktion zwischen obigen Säuren und KJ mehrfach studiert worden²⁾. Wie bekannt, spielt hierbei die Stärke der zugesetzten Säure neben anderem eine grosse Rolle, so dass es möglich ist, aus der Vollständigkeit oder Unvollständigkeit der Umsetzung zwischen KJ und z. B. KJO_3 Schlüsse auf die Stärke der Säure zu ziehen³⁾.

Hier wurde nun der Versuch gemacht, verschiedene oxydierende Substanz jodometrisch zu bestimmen unter Variation der Säurekonzentration.

Verwendet wurden $\frac{n}{10}$ -Halogenatlösungen, ca. $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und - As_2O_3 -Lösungen und n-KJ-Lösung.

Perjodatbestimmung in Gegenwart von Jodat, Bromat und Chlorat. In neutraler Lösung setzt Perjodat aus KJ unter Jodatbildung J in Freiheit, das mit As_2O_3 , nicht aber mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden kann. In sehr schwach saurer Lösung lässt sich auch letzteres verwenden, doch darf die Säurestärke nicht so gross sein, dass sich Jodat und Jodid umsetzen. Borsäure unter Zusatz von Borax oder

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 330 (1916). — ²⁾ z. B. W. Ostwald, Ztschrft. f. physik. Chem. **2**, 127 (1888); O. Burchardt, *ibid.* **2**, 796 (1888); H. Ditz und B. H. Margosches, Ztschrft. f. angew. Chem. **14**, 1082 (1901); R. Luther und G. V. Sammett, Ztschrft. f. Elektrochem. **11**, 293 (1905) u. a. m. — ³⁾ J. Kjeldahl, diese Ztschrft. **22**, 377 (1883); E. Riegler, *ibid.* **35**, 305 (1896); M. Gröger, Ztschrft. f. angew. Chem. **3**, 335 (1890); vergl. diese Ztschrft. **31**, 454 (1892); A. Sander, *ibid.* **27**, 192 (1914); vergl. diese Ztschrft. **58**, 36 (1919); C. Meineke, Chem. Ztg. **19**, 2 (1895); vergl. diese Ztschrft. **35**, 338 (1896); F. Fessel, Ztschrft. f. anorg. Chem. **23**, 67 (1900); vergl. diese Ztschrft. **38**, 449 (1899) u. a. m.

normalem Natriumborat gibt die gewünschte Acidität, so dass die Zersetzung von Jodat praktisch nicht in Frage kommt. Wie 10 Versuche zeigen, werden ca. 0,1 g KJO_3 bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stdn. in 100 ccm Flüssigkeit, enthaltend $\frac{1}{10}$ -KJ neben 2 g und mehr Borax, sowie 2 g und mehr Borsäure, nicht zersetzt.

Weitere 11 Versuche zeigen, dass Perjodat auf diese Weise mit derselben Genauigkeit titriert werden kann, wie in Bicarbonatlösung mit As_2O_3 . Bromat, Chlorat und Perchlorat stören hierbei nicht. Tabelle I gibt die Versuchsergebnisse:

Tabelle I.

Lfde. Nr.	g	zugesetzte Substanz	KJO ₄	
			g	g
1	—	—	0,2835	0,2839
2	—	—	0,2835	0,2836
3	—	—	0,1134	0,1135
4	—	—	0,0567	0,0568
5	—	—	0,5670	0,5669
6	0,0892	KJO ₃	0,0567	0,0568
7	0,0892	„	0,1134	0,1137
8	0,0892	„	0,2835	0,2836
9	0,1	KBrO ₃	0,1134	0,1135
10	0,1	KClO ₃	0,1134	0,1132
11	0,1	KClO ₄	0,1134	0,1136

Die vierte Spalte gibt die mittels As_2O_3 , die fünfte Spalte die mittels $Na_2S_2O_3$ gefundenen KJO₄-Mengen.

Es wurden 2 g Borax zu 90 ccm Perjodatlösung in einem Erlenmeyerkolben gegeben und darauf ein Überschuss an fester Borsäure und 10 ccm n-KJ zugesetzt. Nach 3 Minuten wurde auf Farblosigkeit titriert.

Bestimmung von Jodat neben Bromat und Chlorat. Die Acidität einer Mineralsäure führt in einem solchen Gemisch sowohl Jodat wie Bromat zur Umsetzung mit KJ. Essigsäure (0,125 n) vermag bei 25° C bereits eine Differenzierung herbeizuführen, ein Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ verlangsamt beide Reaktionen ohne eine scharfe Trennung zu ermöglichen. Bei 3 bis 4° C lässt sich die Trennung praktisch wie folgt ausführen. Die gewogene, resp. gemessene Jodat- und Bromatmenge wurde in einem Erlenmeyerkolben in 70 ccm H_2O gelöst, resp. verdünnt und in Eiswasser stark gekühlt. Dann wurden 10 ccm n-KJ

und 20 *ccm* 1,25 n-Essigsäure, ebenfalls in Eiswasser gekühlt, zugesetzt, die Zeit notiert und nach 1 Minute mit der Titration begonnen und diese so durchgeführt, dass sie nach Ablauf einer bestimmten Zeit — z. B. von 3 Minuten — beendet war. Während die Lösung eine gleiche Zeit lang in Eiswasser gekühlt stehen blieb, wurde der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauch abgelesen und dann von neuem bis zur Entfärbung titriert. Dieser zweite Verbrauch entspricht der Einwirkung des Bromates. Die Zersetzung desselben wird also unter den gegebenen äusseren Umständen derart verlangsamt, dass die Jodtitration praktisch zu einem Endpunkt geführt werden kann. Der zweite Verbrauch entspricht dem Bromatumsatz während des gleichzeitig erfolgenden Jodatumsatzes; vom ersten Verbrauch abgezogen, ergibt er also die der Jodatmenge entsprechende Anzahl *ccm* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tabelle II zeigt die Ergebnisse:

Tabelle II.

Lfde. Nr.	g KBrO_3	<i>ccm</i> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			g KJ O_3	
		gesamt	leer	korr.	angewandt	gefunden
1	0,0835	9,48	0,08	9,40	0,0357	0,0357
2	0,0557	9,44	0,04	9,40	0,0357	0,0357
3	0,0413	18,84	0,00	18,84	0,0714	0,0715
4	0,0278	28,24	0,02	28,22	0,1070	0,1070
5	0,0835	4,74	0,06	4,68	0,0178	0,0177
6	0,0835	1,04	0,10	0,94	0,0036	0,0036
7	0,0974	28,40	0,14	28,26	0,1070	0,1071
8	0,1531	28,48	0,18	28,30	0,1070	0,1073
9	0,1531	1,12	0,18	0,94	0,0036	0,0036

Die unter «leer» angegebenen *ccm* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen der durch das Bromat bewirkten Jodausscheidung, sie variieren mit der Bromatmenge. Perjodat, wenn zugegen, wurde mitbestimmt, so dass der gesamte Oxydationswert ermittelt wurde. Seine Bestimmung in einer besonderen Probe nach dem oben gegebenen Verfahren lässt alsdann die Jodatmenge aus der Differenz ermitteln.

Bestimmung von Bromat neben Chlorat. Die Umsetzung zwischen Bromat und Jodid erfolgt bei bedeutend geringerer Acidität, als die zwischen Chlorat und Jodid, und zwar insbesondere in salzsaurer Lösung. Dies wird an 17 Versuchen erhärtet.

Tabelle III.

Lfde. Nr.	ccm HCl (1,1)	Minuten	g KBrO ₃	
			angewandt	gefunden
1	2	1	0,0557	0,0474
	2	2	0,0557	0,0505
	2	3	0,0557	0,0513
2	3	1	0,0557	0,0550
	3	2	0,0557	0,0559
3	5	sofort	0,0557	0,0557
4	5	"	0,1114	0,1114
5	5	"	0,1392	0,1393
6	5	3	—	0,0001
7	10	3	—	0,0001
8	10	32	—	0,0002
9	20	3	—	0,0002
10	20	26	—	0,0008
11	25	3	—	0,0002
12	30	3	—	0,0003
13	45	3	—	0,0009
14	45	3	—	0,0001
15	5	sofort	0,0557	0,0556
16	5	"	0,1392	0,1393
17	5	"	0,1114	0,1114

Bei sämtlichen Versuchen bestand für KJ eine Normalität von 0,05; bei Versuch 6 bis 17 waren 0,1021 g KClO₃ zugegen. Da dieses in Spuren bromathaltig war, trat bei diesen Versuchen stets eine Jodausscheidung auf, die ein Mehr an «gefundenem» KBrO₃ bedingt (letzte Spalte) und in den Versuchen 6 bis 9, 11 und 12 von der Zeit unabhängig ist. Während die Temperatur der Versuche durchschnittlich 24° C betrug, ist sie bei Versuch 14 nur 4°. Die HCl wurde als letzte dem stets 100 ccm betragendem Flüssigkeitsvolumen zugezetzt und die Titration nach der angegebenen Zeit ausgeführt.

Sind Perjodat und Jodat zugegen, so beteiligen sie sich an der Umsetzung, können aber nach obigem einzeln bestimmt werden.

Bestimmung von Chlorat in Gegenwart von Perchlorat. Die steigende Unempfindlichkeit gegen Säuren in der Reihe Perjodat-Jodat-Bromat-Chlorat und Perchlorat legt es nahe, auch die letzte

Trennung durch Steigerung der Acidität durchzuführen. Dem setzt aber einmal die Empfindlichkeit der Jodwasserstoffsäure Sauerstoff gegenüber und die Unmöglichkeit der Titration in stark saurer Lösung eine Grenze. Ein Verdrängen des Luftsauerstoffs und Abstumpfen der Säure oder aber die Verwendung von Katalysatoren¹⁾ in schwach saurer Lösung ist nicht von Erfolg gewesen.

Dagegen eignet sich zur Bestimmung von Chlorat neben Perchlorat ein Verfahren, in welchem das durch das Chlorat in saurer Lösung in Freiheit gesetzte Jod von Alkali gelöst, d. h. in äquivalente Mengen Jodat übergeführt wird, welches sich alsdann, nach schwachem Ansäuern, mit Jodid zersetzt, um schliesslich mit Thiosulfat titriert zu werden. Diese Umsetzungen spielen sich — ohne Destillation — wie folgt ab. In einem mit Glasstopfen verschliessbaren Gefäss von 500 *ccm* wird zunächst die Luft durch CO_2 verdrängt und alsdann, nach Zusatz der in Tabelle IV angegebenen Substanzen in Lösung, die Flasche während der nun folgenden Zersetzung geschlossen. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird der Stopfen entfernt, dafür aber ein Uhrglas oder eine umgekehrte Kristallisierschale aufgesetzt, ein kleiner Überschuss NaOH auf einmal zugesetzt und unter Köhlen in fließendem Wasser unmittelbar umgeschüttelt. Mit 100 *ccm* H_2O werden alsdann die Innenseiten des Gefässes abgespült und die Lösung verdünnt. — Von Vorteil ist die Verwendung einer Lauge gleicher Normalität wie die Säure, damit sicher ein Überschuss von ihr zur Anwendung kommt, welcher einer durch die Neutralisationswärme bedingten Verflüchtigung von Jod vorbeugt. — Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird 6 *n*- HCl langsam unter Schütteln zugesetzt, bis *J* in reichlichen Mengen erscheint und ein weiterer Zusatz von 3 *ccm* folgen gelassen. Als dann wird mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Tabelle IV.

Lfd. Nr.	<i>n</i> - HCl	<i>n</i> - KJ	Minuten	<i>g</i> KClO_3	
				angewandt	gefunden
1	2,7	0,1	3	0,0408	0,0008
2	2,7	0,1	6	0,0408	0,0015
3	2,7	0,1	15	0,0408	0,0032
4	4,1	0,1	3	0,0408	0,0039
5	4,1	0,1	6	0,0408	0,0076
6	5,4	0,1	3	0,0408	0,0340
7	5,4	0,1	6	0,0408	0,0373
8	5,4	0,1	15	0,0408	0,0404
9	5,4	0,2	3	0,0408	0,0347
10	5,4	0,2	6	0,0408	0,0378

¹⁾ R. Luther und Th. F. Rutter, diese Ztschrift. 46, 521 (1907) u. a. m.

Tabelle IV (Fortsetzung).

Lfde. Nr.	n-H Cl	n-K J	Minuten	g KClO ₃	
				angewandt	gefunden
11	5,4	0,2	15	0,0408	0,0408
12	6,7	0,2	3	0,0408	0,0402
13	6,7	0,2	6	0,0408	0,0405
14	6,7	0,2	15	0,0408	0,0408
15	6,7	0,2	5	0,0612	0,0609
16	6,7	0,2	15	0,0612	0,0611
17	5,6	0,16	5	0,1021	0,0980
18	5,6	0,16	10	0,1021	0,1011
19	5,6	0,16	12	0,1021	0,1022
20	5,6	0,16	15	0,1021	0,1021
21	5,6	0,16	21	0,1021	0,1021
22	6,0	0,2	15	0,1021	0,1023
23	6,0	0,2	15	0,1021	0,1022
24	6,0	0,2	15	0,1021	0,1024
25	6,0	0,2	15	—	0,0001

Zu beachten ist, dass bei Versuch 22 bis 25 an KClO₄ zugesetzt wurde: 0,1; 0,2; 0,5 und 0,5 g. Das Totalvolumen betrug bei Versuchen 1 bis 16 und 22 bis 25 100 ccm bei den übrigen 120 ccm.

Sind Perjodat, Jodat und Bromat gleichfalls anwesend, so unterliegen auch sie der Umsetzung. Sie werden gesondert bestimmt und das Chlorat aus der Differenz errechnet.

Analyse von Gemischen aus Perjodat, Jodat, Bromat, Chlorat und Perchlorat.

Perjodat: 100 ccm, enthaltend 0,2 g, werden in einem Erlenmeyerkolben mit 2 g Borax, einem Überschuss an fester Borsäure und 20 ccm n-KJ versetzt. Nach 3 Minuten wird mit $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃ titriert. Oder die Probe wird mit einem Überschuss an NaHCO₃ versetzt und nach Zusatz von 10 ccm n-KJ mit As₂O₃ titriert.

Perjodat-Jodat: 0,1 g der Probe in 70 ccm H₂O gelöst, in Eiswasser auf 3 bis 4° C abgekühlt, 10 ccm n-KJ und dann 20 ccm eisgekühlter $\frac{n}{4}$ -HC₂H₃O₂ zugesetzt. Nach einer oder zwei Minuten wird die Titration begonnen und drei Minuten nach Zusatz der Säure beendet. Nach weiterem Stehen während drei Minuten wird neu ausgeschiedenes J titriert, der Verbrauch vom ersten subtrahiert und mit dem Rest Perjodat + Jodat errechnet.

Perjodat, Jodat, Bromat: 0,1 g der Probe werden in 90 ccm H₂O gelöst, 10 ccm n-KJ und 5 ccm 6 n-HCl zugesetzt und mit Thio-sulfat titriert.

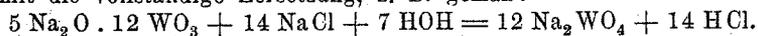
Perjodat, Jodat, Bromat und Chlorat: 0,1 g werden in 50 ccm H₂O in einer 500 ccm-Flasche mit Glasstopfen gelöst, die Luft durch CO₂ verdrängt, 10 bis 20 ccm n-KJ und 50 ccm HCl (1,2) zugesetzt, verschlossen und 20 Minuten stehen gelassen. Der Stopfen wird durch ein Uhrglas ersetzt und, während die Lösung in fließendem Wasser abgekühlt wird, werden 50 ccm NaOH (550 g 95% NaOH im Liter) auf einmal zugesetzt und die farblose Lösung umgeschüttelt. Als-dann wird, wie oben bereits angegeben, verfahren.

Perchlorat wird auf diese Weise nicht bestimmt, sondern aus der Differenz errechnet.

Bei der Analyse von 6 verschiedenen Mischungen obiger Halogenate nach den angegebenen Verfahren wurden gute Resultate erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nur KJO₄ direkt bestimmt wird, dagegen alle anderen aus der Differenz errechnet werden. Da Perchlorat gänzlich so bestimmt wird, sind dessen Werte am meisten mit Fehlern behaftet.

Die Anwendung von Natriumparawolframat und der Lötrohrflamme bei der Bestimmung der sauren Radikale von Chloriden, Chloraten, Perchloraten, Bromiden, Bromaten und Fluoriden empfiehlt S. B. Kuzirian¹⁾, weil das 5 Na₂O . 12 WO₃ im geschmolzenen Zustande Metalloxyde zu binden vermag unter Bildung normaler Wolframate und unter Verdrängung des flüchtigen Säurerestes. So wurde früher gezeigt, dass Carbonate, Nitrate, Jodide und Jodate durch einfache Schmelzung zersetzt werden²⁾. Da weder das saure, noch das normale Salz flüchtig ist, gibt der Gewichtsverlust beim Schmelzen direkt die Menge des verflüchtigten Säureanhydrids an. (Bei Salzen der Halogene vermindert um die Sauerstoffaufnahme).

Für Chloride, Chlorate, Bromide und Bromate ist diese Zersetzung unvollständig³⁾, da sie bei der Zersetzung kein basisches Metalloxyd bilden, das von dem sauren Wolframat aufgenommen werden könnte — der Sauerstoff der Chlorate und Bromate entweicht zuerst und hinterlässt das Metall an Halogen gebunden. Erst die Zuführung von über-spanntem Wasserdampf ermöglicht die Bildung von basischem Oxyd und damit die vollständige Zersetzung, z. B. gemäß:



Zwecks Erzeugung und Zuführung des überhitzten Wasserdampfes dient nun das Lötrohr, dessen scharfe, dünne Flamme auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse gerichtet wird. Gleichzeitig bewirkt diese Flamme ein ruhiges Fließen der Schmelze. Es wird, wie folgt,

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 85, 118 (1914). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 71, 323 (1911). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 84, 319 (1914).

verfahren: Ein Platintiegel wird mit saurem Natriumwolframat — gewonnen durch Schmelzen von normalem Wolframat mit der gleichen Menge WO_3 — beschickt und dies durch eine Gebläseflamme von oben zum Schmelzen gebracht, wodurch gleichzeitig in der oben dargestellten Weise eine Reinigung von Chloriden erfolgt. Der erkaltete Tiegel wird gewogen, das zu analysierende Salz zugesetzt, der Inhalt vorsichtig über einem Bunsenbrenner geschmolzen und nun die sehr kleine scharfe Lötrohrflamme auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse während 5 bis 8 Minuten gerichtet.

Für NaCl ergab sich eine Schmelzdauer von 15 bis 20 Minuten. Der Rückstand war nicht mehr Cl-haltig, zeigte aber ein Zuwenig der Gewichtsabnahme von 0,2 bis 0,7 mg.

Die Versuche mit KClO_3 zeigten zumeist ein Zuviel an Gewichtsabnahme (0,2 bis 0,6 mg). Die Zersetzung erfolgt wesentlich schneller.

NaBr zeigte Fehler von + 0,4 bis — 0,7 mg. KBrO_3 solche von — 0,6 bis + 1,0 mg.

KClO_4 . Die Dauer der Zersetzung ist noch kürzer als bei Chlorat. Man schmelzt zunächst im bedeckten Pt-Tiegel, bis die sehr heftige Reaktion vorüber ist, und erhitzt dann mit der Gebläseflamme. Die Fehler schwanken zwischen — 0,4 und + 1,5 mg.

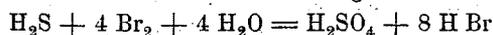
Bei NaF ist zu beachten: 1. die Bildung von HF (unter gutem Abzug arbeiten) und 2. die Flüchtigkeit von NaF . Man schichtet daher die zu analysierende Substanz zwischen zwei Lagen von Wolframat und schmelzt sehr vorsichtig. Die Zersetzung erfolgt sehr schnell und ist mit Fehlern von — 0,7 bis + 0,2 mg behaftet.

Bei obigen Untersuchungen gelangten zur Verwendung 0,2 bis 0,3 g des zu untersuchenden Salzes und 2 bis 3 g saures Natriumwolframat. Schleicher.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Wasser. Schwefelwasserstoff: L. W. Winkler¹⁾ gibt ein Verfahren an, um etwas reichlichere Mengen Schwefelwasserstoff im Wasser bestimmen zu können. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Der Verf. treibt durch im Wasser selbst entwickelte Kohlensäure den H_2S aus, leitet ihn in Bromwasser und bestimmt nach Fortkochen des freien Broms entweder die Summe der nach der Gleichung:



gebildeten beiden Säuren durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Boraxlösung

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem., 29, I, 333 (1916).