

Chemisch-analytische Untersuchungen über die höheren Bleioxyde.

Von

Dr. Jaroslav Milbauer und Dr. Bohumír Pivnička.

In der uns zugänglichen Fachliteratur fanden wir eine Reihe von Abhandlungen, welche die Frage der quantitativen Bestimmung von höheren Bleioxyden erörtern.

Die verschiedenen Methoden, die in diesen Abhandlungen angegeben sind, kann man, abgesehen von einigen weniger gebrauchten, in folgende Gruppen einteilen:

- a) Jodometrische, auf Grund der Diehl'schen Arbeit¹⁾ ausgearbeitete Methoden.
- b) Oxydimetrische Methoden, wobei ein Überschuss der durch höhere Bleioxyde oxydierten Substanz mit Kaliumpermanganatlösung titriert wird. Als Repräsentant dieser Methode muss das ursprüngliche, von Lux²⁾ angegebene Verfahren angesehen werden.
- c) Destillationsmethoden, deren Prototyp diejenige von Bunsen³⁾ ist.
- d) Volumetrische Methoden, zum Beispiel diejenige von Finzi und Rapuzzi⁴⁾.

Der eine von uns hatte während seiner langjährigen Studien über die Mennigedarstellung⁵⁾ Gelegenheit, die einzelnen zur raschen Wertbestimmung des aktiven Sauerstoffs in höheren Bleioxyden gebräuchlichen Methoden näher kennen zu lernen, und kam zu dem Schlusse, dass man dieselben einer näheren Revision unterziehen und deren Vor- wie auch Nachteile erörtern müsse.

1) Dingler's polytechn. Journal **246**, 196; diese Zeitschrift **46**, 64.

2) Diese Zeitschrift **19**, 153.

3) Annalen d. Chemie u. Pharmazie **86**, 265.

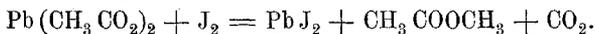
4) Diese Zeitschrift **52**, 358.

5) Milbauer, Chemiker-Zeitung 1912, S. 1436, 1484; 1913, S. 97.

I. Teil.

Jodometrische Methoden.

Zur Bestimmung des Bleisuperoxydes benutzte Diehl (l. c.) die Zersetzung desselben in Gegenwart von Essigsäure und essigsauerm Ammoniak. Dieses Originalverfahren wurde namentlich von Topf¹⁾ und anderen Autoren angewendet, wobei es mit Rücksicht auf das Bestreben, dasselbe rascher ausführbar und genauer zu machen, viele Modifikationen erlitt. Auch einer von uns²⁾ arbeitete für Mennige eine solche Methode aus, welche den Zweck verfolgte, eine Mennigewertbestimmung bei ihrer Fabrikation flott durchführen zu können. In der letzten Zeit (1911) wurden sämtliche Modifikationen der jodometrischen Methoden einer genauen Prüfung unterzogen, wobei man konstatierte, dass bei allen diesen ein Kardinalfehler begangen wird. Es wurde festgestellt, dass alle auf Grund dieser Methoden erhaltenen Resultate infolge einer Fehleranhäufung unrichtig und zwar zu niedrig ausfallen. Bei den sich eines stark saueren Mediums bedienenden Methoden, bei denen langsam gearbeitet wird, kommen deswegen zu niedrige Resultate heraus, weil das Jod unter Bildung von Jodessigsäure an Essigsäure gebunden wird. In schwach angesäuerten und essigsäure Alkalien enthaltenden Lösungen entstehen dagegen jodsaure Salze. Der Kardinalfehler, der allen direkten jodometrischen Methoden eigen erscheint, beruht nach der grundlegenden Arbeit von Chwala und Colle³⁾ auf der Einwirkung von Jod auf essigsäures Blei, die zur Bildung von Methylazetat führt, gemäß der Gleichung:



Dieser Ester wurde mit Hilfe einer erst später zu beschreibenden Methode konstatiert und durch Verseifung und Bestimmung der physikalischen Konstanten identifiziert. Die Einwirkung von Bleiazetat auf Jod darf nicht unbeachtet gelassen werden, da die Bildung einer kleinen Menge Kohlensäure grossen Verlusten an Jod entspricht. Bei der Mennige sollen die Verhältnisse (wie die Autoren ausdrücklich bemerken) günstiger sein.

Auf Grund der Modifikation von Milbauer stellten wir uns nun die Aufgabe, den Einfluss der einzelnen Faktoren auf die direkte jodometrische Titrierung systematisch zu studieren und so womöglich eine

¹⁾ Diese Zeitschrift **26**, 296.

²⁾ Milbauer, diese Zeitschrift **50**, 210, 220.

³⁾ Diese Zeitschrift **50**, 209.

Methode ausfindig zu machen, welche es erlaubt mit der Wahrheit im besten Einklang stehende Resultate zu erzielen. Sämtliche Modifikationen der direkten, zur Bestimmung der höheren Bleioxyde benutzten jodometrischen Verfahren beruhen auf der Einwirkung von Jodkalium im saueren Medium. Dabei scheidet sich das Jod aus, das Blei wird jedoch unter Bildung des gelben Bleijodids an die in Freiheit gesetzte Jodwasserstoffsäure gebunden. Da nun die gelbe Farbe des sich abscheidenden Jodbleis die richtige Beurteilung der sich vollziehenden Reaktion unmöglich macht, waren schon viele Autoren bestrebt, dieses Verfahren auf irgend eine passende Weise zu modifizieren. Diehl bediente sich des essigsäuren Ammons, um das ausgeschiedene Jodblei in Lösung zu bringen. Die übrigen Modifikationen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Autor	Gewichtsmenge der Substanz	Jodkaliummenge	Menge der Essigsäure	Zugesetzt	Verdünnung
Diehl ¹⁾ . . .	0,2—0,3 g	genügende Menge	genüg. Menge	konz. Ammonazetat	nicht angegeben
Topf ²⁾	5 g PbO ₂	12 g	„aus freier Hand“	90—120 g Natriumazetat	250—500 ccm
Treadwell ³⁾	0,5 g PbO ₂	1,2 g	5 ccm	10 g	25 ccm
Reinsch ⁴⁾ .	2,5 g Pb ₃ O ₄ 1 g PbO ₂	6 g	5-prozentige 25 ccm	Natriumazetat 60 g	100 ccm verd. auf 500 ccm
Marchese ⁵⁾	1 g Pb ₃ O ₄ 0,5 g PbO ₂	2,5 g 3,5 g	36-prozentige 2 ccm	Natriumazetat 30 g	100 ccm
			100-prozentige 6 ccm	Natriumazetat 90 g	450 ccm
Beck ⁶⁾ . . .	5 g Pb ₃ O ₄	8 g NaJ	100-prozentige 10 ccm	Natriumazetat 120 g	500 ccm
			50-prozentige 5 ccm		
Milbauer ⁷⁾	0,5 g Pb ₃ O ₄	0,5 g KJ	100-prozentige 0,20 g	10 g	etwa 105 ccm
Berechnet . .	auf 0,2 g PbO ₂	0,277 g KJ		—	—

1) loc. cit.

2) loc. cit.

3) Quant. Analyse, VI. Aufl., II, S. 484; diese Zeitschrift 50, 210.

4) Chem. Zentralblatt 1907, I, S. 993; diese Zeitschrift 50, 210.

5) Gazz. chim. ital. 37, II, 292; diese Zeitschrift 50, 210.

6) Diese Zeitschrift 47, 456.

7) loc. cit.

Diehl, Chwala, Colle und Beck titrierten in geschlossenen Gefässen, Treadwell und Liebig in Erlenmeyerkolben, Milbauer in konischen Kjeldahlkolben.

Unsere Versuche wurden in einer dickwandigen, etwa 500 *ccm* fassenden und mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel gut verschliessbaren Flasche vorgenommen. Um stets konstante Temperatur zu erhalten, stellte man das Reaktionsgefäss in den Ostwald'schen Thermostaten und zwar so, dass man es am gleichmäßig rotierenden Rührwerke befestigte, so dass dadurch einerseits das umhüllende Wasser und andersteils das Reaktionsgemisch gleichzeitig umgerührt wurde; zwecks einer rascheren Auflösung setzte man dem Reaktionsgemische stets 50 Porzellankügelchen von 3—4 *mm* Durchmesser zu. Gegen Ende der Titrierung wurde filtriert und durch Zusatz von Jodquecksilber konservierte Stärkekleisterlösung hinzugefügt; titriert wurde stets bis zum Verschwinden der blauen Färbung. Der richtige Wert der Thiosulfatlösung wurde nach Treadwell's Angaben sehr oft auf reines Jod nachgeprüft.

Die Reagenzien wurde in Form von folgenden Lösungen zugesetzt:

- a) 50 *g* Jodkalium in 500 *ccm* Wasser,
- b) 500 *g* essigsäures Ammonium, 250 *ccm* Eisessig und 5000 *ccm* Wasser.
- c) Die Thiosulfatlösungen von folgenden Faktoren:

I.	1 <i>ccm</i>	entsprach	0,8010 <i>ccm</i>	einer genau	$\frac{1}{100}$	n-Lösung.			
II.	«	«	1,00022	«	«	«	«	«	«
III.	«	«	0,98537	«	«	«	«	«	«
IV.	«	«	0,98789	«	«	«	«	«	«
V.	«	«	0,95071	«	«	«	«	«	«
VI.	«	«	0,9359	«	«	«	«	«	«

Zuerst wurde der Einfluss der Zeit und der Temperatur auf die Titrierung untersucht.

In eine Reagensflasche wurden 5 *ccm* Jodkaliumlösung (a), 105 *ccm* saurer Azetatlösung (b) abgemessen, sodann 50 Porzellankügelchen und 0,2 *g* Bleidioxid (genau abgewogen) zugesetzt. Die Flasche wurde sofort geschlossen und in den auf die bestimmte Temperatur erwärmten Thermostaten gebracht, wonach während einer bestimmten Zeit gleichmäßig umgerührt wurde. Sodann kühlte man das Reaktionsgefäss mit eiskaltem Wasser ab und titrierte die Lösung mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung bis zur

schwachgelben Färbung; zum Schluss setzte man erst Stärkekleister hinzu und titrierte, bis die Blaufärbung verschwand.

Die bei konstanter Temperatur von 20° C. erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Nr. des Versuches	Rühr- und Titrierdauer	Menge der verbrauchten Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung mit den Faktoren I in <i>ccm</i>	Entsprechend PbO ₂ %	Bezeichnung in der graphischen Darstellung I
4., 5., 8.,	10 Min.	188,5; 188,6; 188,6 (I.)	90,28	(b ₁)
7.	12 „	187,1 (I.)	89,6	
9., 10., 11.	60 „	179,6; 178,0; 180,2 (I.)	86,0	(b ₂)
6., 12.	120 „	168,7; 170,7 (I.)	81,25	(b ₃)
13.	300 „	150,3 (I.)	71,95	(b ₄)

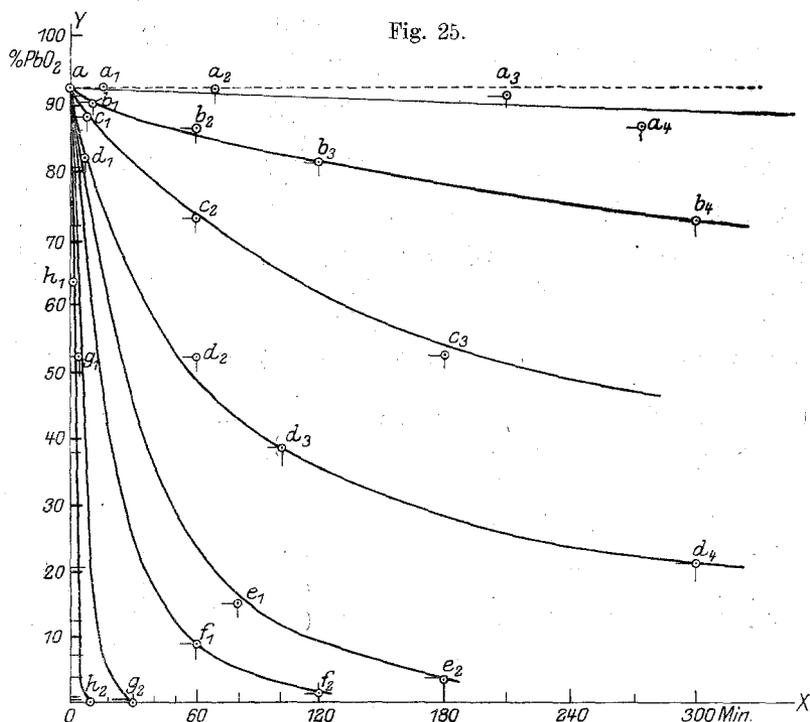
Bei anderen Temperaturen wurde gefunden:

Nr. des Versuches und Bezeichnung der Kurve	Temperatur ° C.	Titriert nach	Menge der verbrauchten Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung mit den entsprechenden Faktoren in <i>ccm</i>	Entsprechend PbO ₂ %	Bemerkung	
64. (a ₁)	6,2—6,3	15 Min.	158,0 (III.)	93,06	Im Thermostaten ununterbrochen gerührt, Tourenzahl pro Minute: 54—58.	
65. (a ₁)	6,8—6,9	15 „	157,75 (III)	92,92		
71.	8	15 „	155,5 (IV.)	91,95		
66. (a ₂)	7,1—8	60 „	156,6 (IV.)	92,24		
63. (a ₃)	6,9—8	210 „	155,1 (III.)	91,36		
70. (a ₄)	7,2—10	275 „	143,3 (IV.)	87,57		
4. bis 13.	20	Siehe die vorangehende Tabelle.				
34., 35., 36. (c ₁)	30	8 Min.	147,4; 148,9; 147,2 (II)	84,4		
33., 37., (c ₂)		60 „	122,7; 122,3 (II)	73,24		
38. (c ₃)		180 „	87,1 (II)	52,07		
15., 16., 17., 18., (d ₁)	40	6 „	172,5; 171,8; 170,6; 172,6 (I.)	82,3		
14.		7 „	165,5 (I.)	79,25		
19., 20., 21., (d ₂)		60 „	87,7; 86,0; 85,95 (II.)	51,75		
23. (d ₃)		100 „	64,6 (II.)	38,62		
22. (d ₄)	300 „	35,3 (II.)	21,12			
50. (c ₁)	50	78 „	21,5 (II.)	12,86	Zeitweise ungerührt.	
51. (c ₂)		180 „	9,3 (I.)	5,56		
48. (f ₁)	60	60 „	12,2 (II.)	7,3		
49. (f ₂)		120 „	1,9 (II.)	1,14		

Nr. des Versuches und Bezeichnung der Kurve	Temperatur °C.	Titriert nach	Menge der verbrauchten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung mit den entsprechenden Faktoren in <i>ccm</i>	Entsprechend PbO_2 0/0	Bemerkung
39., 40., 41. (g_1) 42. (g_2)	80	4 Min. 30 „	86,5; 86,9; 87,0 (II.) 1,0 (II.)	51,9 0,6	Zeitweise un- geführt.
43., 45., (h_1) 44.	97—99 siedendes Wasser- bad	2 „ 2,5 „	103,0; 106,4 (II.) 95,5 (II.)	63,7 57,45	
46., 47., (h_2)		10 „	0,1 (II.)	—	
24., 25., 26.	17° in d. Flüssig- keit	10 „	150,35; 152,20; 151,9 (III.)	90,57	

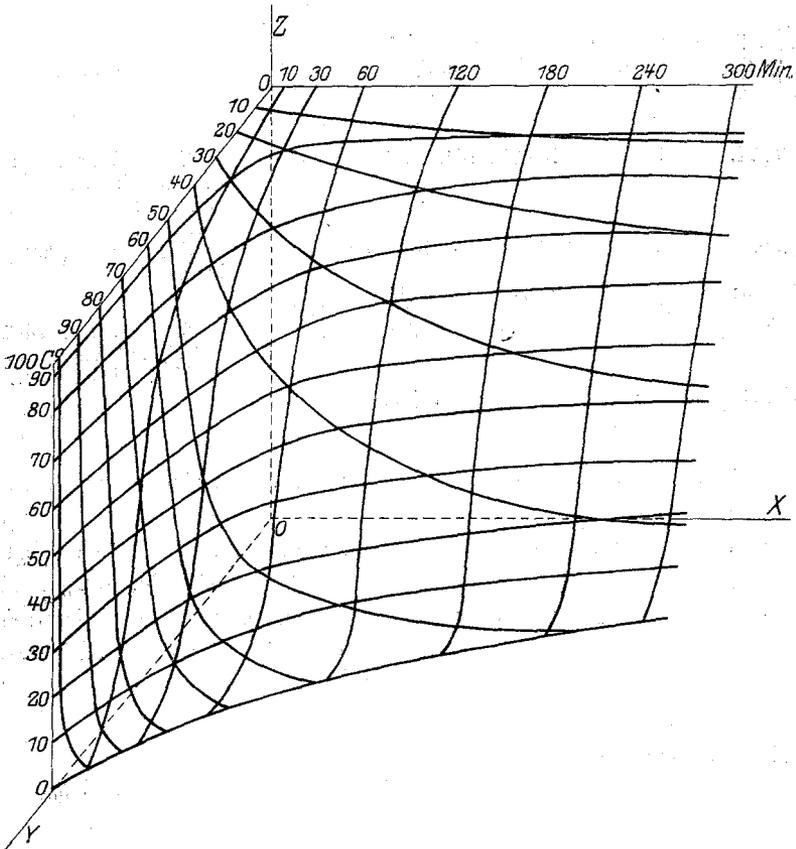
Aus diesen Resultaten gehen zwei graphische Darstellungen hervor, aus denen der Einfluss beider Faktoren ersichtlich wird:

Figur 25 stellt den Zusammenhang der Zeit mit den erhaltenen Prozenten Bleidioxid bei verschiedener Temperatur in der Plan-
darstellung dar. $x = 22 \text{ mm}$ entspricht 60 Minuten,
 $y = 12 \text{ mm}$ \leftarrow $10 \text{ }^0/0 \text{ PbO}_2$.



Figur 26 veranschaulicht den Raumzusammenhang zwischen der Zeit, der Temperatur und den erhaltenen Prozenten Bleidioxyd.

Fig. 26.



Um den Einfluss des durch Bildung von Jodessigsäure (nach Chwala und Colle) saueren Mediums kennen zu lernen, bedienten wir uns des Bleidioxys und bereiteten folgende Lösungen:

- a) 100 g Ammoniumazetat in 1000 *ccm* Wasser und
- b) 50 g Jodkalium in 500 *ccm* Wasser;

nachdem nun 100 *ccm* der Lösung **a** und 5 *ccm* **b** abgemessen waren, setzte man 50 Stück Porzellankügelchen und eine bestimmte Menge von 100-prozentiger Essigsäure hinzu und hielt das Gemisch nach dem Eintragen einer abgewogenen Bleidioxymenge (0,2 g) im Thermostat

(unter 55—60 Tourenanzahl pro Minute) während 10 Minuten bei konstanter Temperatur von 20° C.

Es wurde gefunden:

Nr. des Versuches	100-prozent. Essigsäure in <i>ccm</i>	Verbrauch von $\frac{1}{100}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in <i>ccm</i>	Entsprechend PbO_2 ‰	Bemerkung
73., 74.	50	154,75; 154,9. (IV.)	91,43	Die zu Ende titrierte Flüssigkeit wurde nicht einmal nach 10 Min. blau.
4., 5., 8.	5	188,5; 188,6; 188,6 (I)	90,28	Die Flüssigkeit wurde blau.
53., 54. } 55. }	0,5	146,8; 148,75 (III.) 146,4 (III.)	86,88	Die zu Ende titrierte Flüssigkeit wurde nach $\frac{1}{2}$ Min. wieder blau.
75., 76.	2 Tropfen	146,3; 145,7 (IV.)		

Auch die Verdünnung des Mediums bleibt nicht ohne Einfluss auf die Jodometrie der höheren Bleioxyde. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor. Hierbei wurde ein aus 10 g Ammoniumazetat, 0,5 g Jodkalium in 5 *ccm* Wasser, 5 *ccm* Eisessig, 0,2 g Bleidioxid, gewissen Mengen Wasser und 40 Porzellankügelchen zusammengesetztes Reaktionsgemisch angewandt. Die übrigen Bedingungen blieben unverändert.

Nr. des Versuches	Zugesetzt H_2O in <i>ccm</i>	Verbrauch $\frac{1}{100}$ -n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in <i>ccm</i>	Gefunden PbO_2 ‰	Bemerkung
84., 85., 86.	200	153,8; 153,5; 153,75. (IV.)	90,75	Kurz nach d. Titrierung wurde die Flüssigkeit wieder blau.
4., 5., 8.	100	188,5; 186,6; 188,6 (I.)	90,28	
81., 82., 85.	20	149,7; 150,3; 150,5 (IV.)	88,68	

Um feststellen zu können, welches von den essigsäuren Alkalien zum Lösen der höheren Bleioxyde bei der Titrierung am vorteilhaftesten erscheint, versuchten wir, an Stelle des Ammoniumazetats unter sonst gleichen Bedingungen äquivalente

Mengen von Natriumazetat (etwa 11 g) und Kaliumazetat (etwa 13 g) zu benutzen.

Nr. des Versuches	Angewandte Menge des Azetats in g	Verbraucht $\frac{1}{100}$ -n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in <i>ccm</i>	Entsprechend PbO_2 %
87., 88., 93.	13 g Kaliumazetat	155,0; 155,1; 155,0 (IV.)	91,55
89., 90., 92.	11 g Natriumazetat	154,6; 154,9; 155,6 (IV.)	91,55
4., 5., 8.	10 g Ammoniumazetat	188,5; 188,6; 188,6 (I.)	90,28

Da das essigsäure Medium auf die analytischen Resultate von Nachteil ist, versuchten wir, also zu demselben Zwecke andere stärkere organische Säuren zu benutzen.

Die Anwendung der Weinsäure erwies sich in unserem Falle als entschieden unbrauchbar, denn dieselbe verursacht beim Vermischen der Ammonium- und Kaliumtartratlösungen die Abscheidung der entsprechenden sauren Alkalisalze; ausserdem ist noch das Bleitartrat wie im Wasser so auch in Alkalitartratlösungen so gut wie unlöslich.

Auch die Zitronensäure bewirkt die Ausscheidung vom unlöslichen Bleizitrat; dies lässt sich jedoch durch Zusatz von grösseren Alkalizitratmengen verhindern. Dieser Umstand ist besonders bei der Mennige, die verhältnismässig bleireicher als Bleidioxyd ist, von grosser Wichtigkeit.

a) Die Versuche mit Bleidioxyd wurden im Thermostaten bei 20°C . unter gleichzeitigem Umrühren (während 10 Minuten) ausgeführt. Es wurde hierzu ein Gemisch von 0,2 g PbO_2 , 10 g Ammoniumzitrat oder 12 g Kaliumzitrat in 60 *ccm* Wasser und 5 g Zitronensäure in 40 *ccm* Wasser unter Zusatz von 50 Porzellankügelchen benutzt. Unter Anwendung des Ammoniumzitrats wurden bei den Versuchen Nr. 94, 95 und 96 — 156,6, 156,0 und 156,25 *ccm* Thiosulfatlösung (III.) verbraucht, was 92,31 % PbO_2 entspricht.

Versuche Nr. 97, 98 und 99 mit Kaliumzitrat gaben: 156,7, 156,7 und 156,65 *ccm* Thiosulfatlösung (III.), entsprechend 92,52 % PbO_2 .

Wurde bei dem letzten Versuche das abgeschiedene Jod sofort titriert, so verbrauchte man 157,35 *ccm* Thiosulfat (III.), entsprechend 92,92 % PbO_2 . Schüttelt man das Reaktionsgemisch länger wie 20 Min., so kommt ein weisser Niederschlag zur Abscheidung.

b) Die Mennige lässt sich unter den sub. a) angeführten Bedingungen nur in dem Falle, wo das ausgeschiedene Jod sofort titriert wird, genau bestimmen, denn nach 12 Minuten fiel regelmäßig ein weisser Niederschlag (Bleizitrat) aus.

Es wurden sodann folgende Versuche angestellt:

Mennige g	Kalium- zitrat g	Zitro- nen- säure g	Jod- kalium g	Wasser in ccm	Verbrauch an Thiosulfat (IV.) in ccm	Gefunden PbO ₂	Bemerkung
0,5	12	5	0,5	105	119,9	81,17	Gleich nach dem Zusammenbringen titriert.
					119,9	81,17	
	25				120,65	81,68	
	12	15				121,6	82,32
	25	5			117,25	79,38	

Die Titrierübergänge im Zitronensäuremedium gestalten sich ungünstiger als in demjenigen der Essigsäure.

Sehr gut für unsere Zwecke passt die Milchsäure wegen der leichten Wasserlöslichkeit des milchsauren Bleis. Die einschlägigen Versuche wurden mit sirupösem Natriumlaktat vorgenommen:

a) Es wurden 0,2 g Bleidioxid abgewogen, 5 ccm Natriumlaktat, 95 ccm Wasser und 5 ccm Milchsäure abgemessen, 50 Porzellankügelchen hinzugetan und gleich nach dem (rasch verlaufenden) Auflösen titriert. Man verbrauchte 166,75 ccm Thiosulfatlösung (IV), entsprechend 93,29 % PbO₂. Nach beendeter Titrierung war die Flüssigkeit schwach getrübt.

b) 0,2 g Bleidioxid, 2 ccm sirupöses Natriumlaktat und sonst wie sub a) ergaben bei der Titrierung den Verbrauch von 166,55 ccm, entsprechend 93,17 % PbO₂.

Aus allen Versuchen, sowie aus dem in der Figur 25 verzeichneten Kurvensystem, geht hervor, dass man bei der jodometrischen Bestimmung gewisse Bedingungen einhalten muss: Die Titrierung muss bei möglichst

niedriger Temperatur und womöglich sehr rasch vorgenommen werden. Zur Überführung der Oxyde in den gelösten Zustand ist die Gegenwart von genügend Natriumazetat nötig, die Reaktion muss stets stark sauer sein, und das ausgeschiedene Jod einer sofortigen Titrierung unterworfen werden. Aus diesen Prinzipien arbeiteten wir folgende Vorschrift aus:

In einem Kolben stellt man sich eine 5 g Natriumazetat, 0,5 g Jodkalium, 100 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Eisessig enthaltende Lösung her, kühlt dieselbe so tief wie möglich ab und trägt unter gleichzeitigem Umschütteln, welches durch eventuellen Zusatz von Porzellankugeln noch unterstützt werden kann, eine abgewogene Menge von Bleioxyden ein (0,5 g Mennige oder 0,2 g Bleidioxyd). Das sich ausscheidende Jod titriert man sofort mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung bis zur schwachgelben Färbung, setzt sodann Stärkekleister hinzu und beendet die Titrierung bis zum Verschwinden der blauen Färbung.

Um die Richtigkeit der Resultate beweisen zu können, waren wir genötigt ein vollkommen reines Material vorzubereiten. Zu diesem Zwecke wurde das orthobleisaure Blei (100-prozentige Mennige) nach folgenden, durch einen von uns ausgearbeiteten und am Anfange dieser Abhandlung zitierten zwei Verfahren dargestellt: Chemisch reines Bleikarbonat wurde im Sauerstoffstrom auf 300° C. erhitzt und sodann das Produkt bei 460° C. während 3 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre einem Drucke von 12 Atmosphären ausgesetzt. Der zweite, für Laboratorien, die über keinen Druckofen disponieren, sehr passende Weg besteht darin, dass man reines Bleidioxyd bei 450° C. in geschmolzenes Kaliumnitrat einträgt, die erhaltene Schmelze mit Wasser aufnimmt, das Produkt mit 20-prozentiger Bleiazetatlösung und zuletzt mit Wasser kocht und austrocknen lässt.

Auf obenerwähnte Weise titriert enthielten die so erhaltenen Präparate:

I. 99,87 $\frac{0}{100}$	und	II. 99,93 $\frac{0}{100}$
99,88 <		99,87 <
99,91 <		99,79 <

Da nach Chwala und Colle¹⁾ die Hauptursache der begangenen Fehler in der Anwesenheit der Essigsäure und Alkaliazetate liegen soll, suchten wir diejenigen Resultate festzustellen, welche Bleidioxyd bei der Titrierung einerseits nach unserem Verfahren und andererseits im von

1) loc. cit.

Essigsäure, sowie von essigsauren Salzen, freien Medium liefert. Der Beweis wurde mit Bleiperoxyd (welches auf Grund unserer Methode 92,84 % PbO_2 enthielt) in der Weise geführt, dass man seine Zersetzung im salzsauren Medium unter Gegenwart von überschüssigem Jodkalium als Lösungsmittel vor sich gehen liess: Man vermengte 40 g Jodkalium mit 50 *ccm* Wasser und 2,5 *ccm* konzentrierter Essigsäure, setzte 0,2 g Bleidioxyd hinzu und titrierte sodann die klare Lösung. Dies ergab 92,9 %, was mit der oben angeführten Zahl gut übereinstimmt. Wurde das ausgeschiedene Jod bei einem wie bei einem der letzt ausgeführten Versuchen mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, so standen die Titrierresultate mit den vorigen auch vollkommen im Einklang, sie betragen nämlich 92,87 % (als Mittel von 92,85, 92,85 und 92,90 %).

Zum Schlusse des ersten Teiles unserer Arbeit sehen wir uns gezwungen, auf einen in der Literatur angeführten, jedoch der Wirklichkeit nicht entsprechenden Umstand aufmerksam zu machen, nämlich die Titerveränderung der Thiosulfatlösungen.

Die Art dieser Veränderung wurde bereits von Mohr¹⁾ verfolgt. Hierbei stellte er fest, dass der Titer mit Bezug auf Jod infolge der Einwirkung der im Wasser gelösten Kohlensäure auf Thiosulfat steigend wird, denn es verlangt die gebildete schweflige Säure doppelt soviel Jod wie die ursprüngliche Thioschwefelsäure, aus welcher erstere entstand. Wurde jedoch sämtliche Kohlensäure verbraucht, so bleibt der Titer konstant. Der diesbezügliche, von Treadwell angeführte analytische Beleg bezieht sich auf eine zwei bis zehn Monate alte $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Es genügt jedoch²⁾, eine Titerbestimmung der $\frac{1}{10}$ n-Lösung bereits nach 8—14 Tagen vorzunehmen. — Mit den $\frac{1}{100}$ n-Lösungen befasste sich Pinnow.³⁾ Er fand, dass die Stabilität solcher Lösungen durch Zusatz von Chlorkalium bedeutend erhöht wird. Die Titerveränderung einer $\frac{1}{100}$ n-Lösung wird auffallender und prozentual grösser wie bei einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung.

Anlässlich unseres sehr häufigen Arbeitens mit etwa $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung beobachteten wir ein fortdauerndes Sinken ihres Titers zum Beispiel:

1) Beckurts-Mohr: Maßanalyse 1910, S. 245; Treadwell's Lehrbuch: 1911, S. 530 u. 531.

2) loc. cit. S. 31.

3) Diese Zeitschrift 41, 485.

Zirka $\frac{1}{100}$ -n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Titrierung durchgeführt	1 <i>ccm</i> entsprach Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ -Lösung
a	gleich	0,8459
	nach 7 Tagen	0,8350
	„ 9 „	0,8272
b	einige Tage n. d. Bereitung	1,0090
	nach 1 Tage	0,9954
	„ 4 Tagen	0,9605
c	einige Tage n. d. Bereitung	0,9943
	nach 3 Tagen	0,9741
	„ 5 „	0,9164
	„ 7 „	0,8564

Das benutzte Thiosulfat war vollkommen rein, denn es lieferte, weder nach längerer Zeit noch auch nach vorherigem Versetzen mit Jodlösung, mit Baryumnitrat-Lösung eine Trübung.

Noch genauer wurden diese Veränderungen an zwei etwa $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösungen (A und B siehe folgende Tabelle) beobachtet. Sie wurden im Quantum von je 10 Liter bereitet.

Thiosulfat A.		Thiosulfat B.	
Titrierung vor- genommen nach	Entspr. $\frac{1}{100}$ -n- Lösung <i>ccm</i>	Titrierung vorge- nach	Entspr. $\frac{1}{100}$ -n- Lösung in <i>ccm</i>
17 Tagen	0,9550	8 Stunden	1,059
18 „	0,9330	1 Tag	1,054
19 „	0,9207	2 Tagen	1,051
21 „	0,8861	3 „	1,051
22 „	0,8650	4 „	1,049
24 „	0,8368	7 „	1,0230
26 „	0,8188	8 „	0,9968
32 „	0,8013	9 „	0,9705
38 „	0,7829	13 „	0,9014
45 „	0,7686	20 „	0,7863
59 „	0,7364	21 „	0,7637
74 „	0,7106	29 „	0,6224

Die Lösung A weist zwischen 17—26 Tagen (also im Verlaufe von 9 Tagen) zirka 14 $\%$, während weiteren 33 Tagen bereits nur zirka 10 $\%$ Verlust auf. Die Lösung B im ersten Monate 41 $\%$, in den ersten vier Tagen nur 1 $\%$ Verlust. Es sinkt demnach der Wert

einer zirka $\frac{1}{100}$ -Thiosulfat-Lösung in den ersten 4 Tagen nach der Bereitung langsam, sodann etwa einen Monat hindurch sehr rasch und nähert sich zuletzt einer Konstante. Der Gesamtverlust beträgt nach den ersten zwei Monaten etwa 50 $\frac{0}{0}$, so dass sich die ursprünglich unbeständige $\frac{1}{100}$ n-Lösung im Laufe der Zeit in eine beständige $\frac{1}{200}$ -normale verwandelt.

Aus diesem ersten Teile unserer Arbeit kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Die ursprüngliche Diehl'sche Methode zur Jodometrie der höheren Bleioxyde besitzt einige Fehler, welche Chwala und Colle¹⁾ näher erklärten. Durch systematisches Studium wurde es jedoch möglich, eine Modifikation, ausfindig zu machen, welche befriedigende Resultate liefert. Am störendsten wirkt die Zeitdauer der Titrierung ein, das heisst, je langsamer das ausgeschiedene Jod titriert wird, desto niedriger sind die Resultate. Auch die Erhöhung der Temperatur ist von Nachteil, während die erhöhte Azidität vorteilhaft erscheint. Es wurde auch der Einfluss von anderen Säuren untersucht, wobei sich herausstellte, dass sich ausser Milchsäure die Essigsäure am besten bewährt. Zum Zurückhalten von Blei in der Lösung passt Natriumazetat am besten. Um befriedigendere Titrierresultate zu erlangen, ist es ratsam, wie folgt vorzugehen: In einem Kolben stellt man sich eine aus 5 g Natriumazetat, 0,5 g Jodkalium in 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig bestehende Lösung her, kühlt dieselbe möglichst tief ab, setzt sodann eine abgewogene Menge von höherem Bleioxyd (0,5 g Mennige oder 0,2 g Bleidioxyd) hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod, unter gleichzeitigem energischem Umschütteln, mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfat-Lösung.

Ausserdem wurden auch die Titerveränderungen der Thiosulfatlösungen verfolgt und festgestellt, dass die Wirklichkeit mit den Literaturangaben nicht im Einklang steht: Der Titer wird immer kleiner. Die Ursache davon beruht auf dem Verschwinden des aktiven Körpers — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, beziehungsweise $\text{S}_2\text{O}_3''$ — und in der Bildung anderer, mit Jod nicht reagierender Substanzen. Unter Einwirkung von Kohlendioxyd wird das Thiosulfat zersetzt, und es wird vorübergehend schweflige Säure gebildet, letztere wird nun durch den Luftsauerstoff zu Schwefelsäure, beziehungsweise schwefelsauren Salze oxydiert, und am Boden des Gefässes kommt dann Schwefel zur Abscheidung.

1) loc. cit.

Da die Untersuchung der durch Einwirkung der im destillierten Wasser vorhandenen Kohlensäure bedingten Titerveränderung nichts anderes ist, als das Studium der Natriumthiosulfatzersetzung im saueren Medium, so wird es leicht begreiflich, dass die aus unseren Zahlen zusammengestellte graphische Darstellung mit der Kurve von Foussereau¹⁾ vollkommen übereinstimmt.

$1/_{10}$ -normale Lösungen weisen in ihren Werten während der ersten Woche nach der Bereitung sehr geringe Abnahme des Titers auf und werden dann bald konstant, $1/_{100}$ -normale Lösungen verlieren jedoch beim längeren Stehen viel an ihrer Aktivität, denn es wurden nicht selten Titerverluste bis zu 50 % beobachtet. Hieraus folgt, dass es empfehlenswert ist, die verdünnteren Lösungen öfters zu kontrollieren.

Im nächstfolgenden Teile unserer Abhandlung werden wir über unsere, die anderen Bestimmungsmethoden im Vergleiche mit den obenangeführten Erfahrungen berichten.

Aus dem Laboratorium für anorganische Technologie
an der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Über die Bestimmung des Chlor-Ions in natürlichen Wassern.

Von

L. W. Winkler, Budapest.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes natürlicher Wasser hat der Verfasser vorgeschlagen, bei Anwendung der Mohr'schen Methode eine Korrektion anzubringen, widrigenfalls, besonders bei chlorarmen Wassern, die Ergebnisse ganz unrichtig ausfallen.²⁾ In einer unlängst erschienenen Abhandlung haben dann Tillmans und Heublein nachgewiesen, dass der Verfasser sich bei seinen Beobachtungen nicht geirrt hatte.³⁾ Gleichzeitig schlagen genannte Forscher vor, beim Titrieren nach Mohr die als Indikator dienende Kaliumchromatlösung in etwas reichlicherer Menge anzuwenden (auf 100 *ccm* Wasser 1 *ccm* 10-prozentige Lösung), als gewöhnlich vorgeschrieben wird, in welchem Falle dann die Ergebnisse auch ohne Korrektur richtig sind. Diese Angabe wurde vom Verfasser nachgeprüft.

1) Comptes rendus 104, 1842; Ostwald II, 2, 292.

2) Diese Zeitschrift 40, 596 (1901).

3) Dr. J. Tillmans und O. Heublein. Chemiker-Zeitung 90, 901 (1913).