

Zusammenfassung

Es wird eine Titrationsmethode zur direkten Bestimmung von Cyanhydrinen beschrieben. Verseifung der Cyanhydrine zu α -Oxysäuren und Umsetzungen mit Ammoniak zu Aminonitrilen können damit fortlaufend verfolgt werden.

Literatur

¹ HUDITZ, F., u. H. FLASCHKA: diese Z. **136**, 185 (1952). — ² JONES, W. J.: J. chem. Soc. 1560 (1914). — ³ KOLTHOFF, I. M.: Textbook of quant. Inorg. Anal. (Verl. McMillan Co. 1936, N.Y.). — ⁴ LAPWORTH, A.: Trans. chem. Soc. **79**, 1268 (1901); **83**, 1001 (1903). — ⁵ LAPWORTH, A., and R. H. F. MANSKE: J. chem. Soc. 2533 (1928); 1976 (1930). — ⁶ LI, C. H., and T. D. STEWART: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2596 (1937). — ⁷ SCHWARZENBACH: Druckschrift der Fa. Siegfried AG, Zofingen, Schweiz. — ⁸ STEWART, T. D., and B. J. FONTANA: J. Amer. chem. Soc. **62**, 3281 (1940). — ⁹ ULTEE, A. J.: Recueil trav. chim. Pays-Bas **28**, (1) 248 (1909).

Inventa, AG. für Forschung und Patentverwertung, Zürich 22, Postfach 683
(Schweiz)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Anwendung von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator in der Permanganometrie

Von

L. ERDEY, I. BUZÁS und L. PÓLOS

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

Zu zahlreichen maßanalytischen Bestimmungen wandten wir bereits Chemiluminescenz-Indicatoren mit gutem Erfolg an. In dunklen Lösungen, wo Farbindicatoren nicht gebraucht werden konnten, funktionierte z. B. Lucigenin als reversibler Redox- und Säure-Basen-Indicator ausgezeichnet^{5,6}. Als Säure-Basen-Indicator läßt sich auch Lophin⁷ anwenden. Bei der Durchführung von Redox titrationen mit verschiedenen Maßlösungen in alkalischem Medium bewährte sich auch Luminol als Redoxindicator bei der Bestimmung mancher Ionen⁸. Diese Indicatoren lassen sich in sauren Lösungen nicht anwenden, da sie nur in alkalischem pH-Bereich zur Lichtemission befähigt sind. Zur Endpunktsanzeige der in saurem Medium verlaufenden Redox titrationen kann man Siloxen als Indicator mit gutem Erfolg anwenden.

Siloxen ist als der erste Chemiluminescenz-Indicator von KENNY u. KURTZ bei der cerimetrischen Bestimmung von Eisen(II)-ionen¹⁵, weiterhin bei der chromatometrischen Blei(II)-ionenbestimmung¹⁶ und in Fällungstitrationen von Sulfationen angewandt worden¹⁷. Unsere mit Siloxen durchgeführten Versuche zeigen, daß es auch als Endpunktsanzeige bei anderen Redox titrationen gut anwendbar ist. Das Umschlagspotential

des Indicators beträgt in saurem Medium ($p_H < 2$) + 1,17 V. Das im Endpunkt der Titration erscheinende intensive gelblichrote Licht ist zur Endpunktsindikation auch in solchen Fällen gut geeignet, in welchen die Farbe der Lösung oder das Reaktionsprodukt den Farbumschlag der Farbindicatoren stören würde. Die Bestimmungen sind in der Dunkelkammer oder mit Hilfe automatischer Titriereinrichtung durchzuführen.

Reagentien und Lösungen

Der Indicator läßt sich einfach bereiten. 5 g gepulvertes technisches Calciumsilicid werden in ein hohes 800 ml-Becherglas eingewogen und mit 50 ml konz. Salzsäure in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren versetzt. Nach Ablauf der heftigen Reaktion werden weitere 25 ml konz. Salzsäure zugefügt; es wird 5 min gekocht, mit 150 ml heißem Wasser verdünnt und weitere 5 min im Sieden erhalten. Das gelb schimmernde Siloxen wird durch Dekantieren von den grauen, rasch sedimentierenden Teilen des Calciumsilicids getrennt, die an der Reaktion nicht teilgenommen haben. Nach dem Filtrieren wird die Substanz je einigemal mit Wasser, Äthanol und schließlich mit Äther gewaschen. Man läßt das gelbe Präparat auf einem Uhrglas ausgebreitet 1–2 Std an der Luft im Dunkeln trocknen und bewahrt es dann in braunen Flaschen auf. Nach unseren Beobachtungen läßt sich das Siloxen 1–2 Wochen lang als Indicator anwenden. Später entfärbt es sich infolge Oxydation; das oxydierte Produkt ist zur Lichtemission kaum oder überhaupt nicht mehr befähigt.

0,1 n $KMnO_4$ -Lösung. 3,2 g krist. Kaliumpermanganat wurden in Wasser zu 1 l gelöst. Nach einstündigem Erhitzen der Lösung auf etwa 80–90° C, Versetzen mit 10–15 g bei 200° C getrocknetem Kaolin²⁸ und Filtrieren nach einstündigem Absetzen durch ein feinporöses Glasfilter wurde die Lösung in einer braunen Flasche aufbewahrt. Der Titer der Lösung wurde in der üblichen Art auf Natriumoxalat eingestellt. Die Lösung änderte ihren Titer selbst in drei Monaten nicht.

0,1 n KJ -Lösung. 16,6014 g reines Kaliumjodid wurden in Wasser zu 1 l gelöst. Der Titer der Lösung wurde argentometrisch kontrolliert.

0,1 n KJO_3 -Lösung wurde durch genaue Einwaage des bei 130° C getrockneten Salzes bereitet.

0,1 n $AgNO_3$ -Lösung. 16,9888 g reines Silbernitrat wurden zu 1 l gelöst. Die Titerkontrolle erfolgte mit 0,1 n NaCl-Lösung.

0,1 n $FeSO_4$ -Lösung. 28 g krist. Eisen(II)-sulfat wurden in 100 ml 1 n Schwefelsäure gelöst und dann mit Wasser zu 1 l verdünnt. Die Lösung wurde in einer mit Cadmiumreductor versehenen Deville-Flasche aufbewahrt⁹. Der Titer der Lösung wurde chromatometrisch bestimmt.

0,1 n $SnCl_2$ -Lösung. Die Einwaage von reinem Zinn wurde in 100 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit luftfreiem Wasser auf 1 l verdünnt und in der Winklerschen Nachfüllbürette¹⁰ unter CO_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Der Titer der Lösung wurde jodometrisch bestimmt¹¹.

0,1 n $(VO_2)_2SO_4$ -Lösung. 10 g gereinigtes Vanadiumpentoxyd wurden in 50 ml Schwefelsäure (1 + 1) gelöst. Die Lösung wurde bis zur Nebelbildung eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 800 ml mit 4 g $K_2S_2O_8$ oxydiert. Das überschüssige Oxydationsmittel wurde durch Kochen zersetzt und die Lösung nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt. Die Titerstellung erfolgte gravimetrisch als Quecksilber(I)-vanadat oder durch potentiometrische Titration mit 0,1 n $FeSO_4$ -Lösung.

0,1 n Molybdän(III)-Lösung. 6,53 g Ammoniummolybdat wurden in wenig Wasser gelöst, mit 50 ml 2 n Schwefelsäure und 5 g reinem Zinkpulver versetzt und nach dem Durchmischen mit Wasser auf 1 l verdünnt. Die zur Aufbewahrung

dienende Derville-Flasche war mit einem mit Zinkamalga gefüllten Jones-Reduktor verbunden. Der Titer wurde gewichtsanalytisch durch Überführen in Silbermolybdat kontrolliert.

0,1 n $TiCl_3$ -Lösung. 4,8 g Titanmetallpulver wurden in 110 ml 25% iger Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt und in einer Winklerschen Nachfüllbürette unter Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Der Titer wurde mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in Anwesenheit von eisen(III)-freiem Eisen(II)-sulfat eingestellt.

Bestimmungsverfahren

1. Bestimmung von Jodidionen

Kaliumpermanganat oxydiert Jodidionen zum Jod. Die dunkle Farbe des entstehenden Jods verhindert die visuelle Wahrnehmung des Endpunktes. HENDRIXSON¹⁴ empfiehlt eine potentiometrische Endpunktindikation, während LANG¹⁹ die Bestimmung in Anwesenheit von Cyanwasserstoff gegen Stärke und Ferroin als Indikatoren durchführt. ANDREWS¹ führt die Messung der Jodidionen in stark salzsaurer Lösung und in Kohlendioxydatmosphäre unter Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff aus. BERG² empfiehlt in acetonhaltiger Lösung eine Endpunktindikation mit Ferroin.

Nach unseren Versuchen kann die permanganometrische Bestimmung der Jodidionen mit Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator ohne weitere Zusätze direkt durchgeführt werden.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende, etwa 80–800 mg Kaliumjodid enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 15 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert, auf etwa 15° C abgekühlt, mit einer Messerspitze (etwa 50–100 mg) Siloxen versetzt und in der Dunkelkammer mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. An den Eintropfstellen der Maßlösung ist scharfes Aufblitzen zu beobachten. Im Endpunkt leuchtet die ganze Lösung gelblichrot. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ -Lösung entspricht 12,69 mg J^- bzw. 16,60 mg KJ.

Tabelle 1. Bestimmung von Jodidionen

0,1 n KJ-Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$ -Lsg. ml	Mittelwert ml	Mit dem Indicatorfehler korrigierte Werte ml	Abweichung vom Sollwert	
				ml	%
5,00	5,10; 5,13; 5,08	5,10	5,03	+ 0,03	+ 0,6
10,00	10,08; 10,08; 10,07	10,08	10,01	+ 0,01	+ 0,1
20,13	20,28; 20,18; 20,22	20,23	20,16	+ 0,03	+ 0,15
30,03	30,07; 30,12; 30,09	30,09	30,02	– 0,01	– 0,03
50,11	50,15; 50,15; 50,25	50,17	50,10	– 0,01	– 0,02

Der Indicator selbst verbraucht eine gewisse Menge Maßlösung. Sie ist nach unseren Versuchen der Siloxenmenge proportional. Bei den zu den Kaliumjodidbestimmungen verwendeten 50–100 mg Indicator muß man mit 0,07 ml Maßlösungsüberverbrauch rechnen. Nach Abzug dieses Indicatorfehlers liefert die Kaliumjodidbestimmung sehr befriedigende Werte (vgl. Tab.1)*. Bei der Titration

* Die in den Tabelle 2–10 mitgeteilten Werte sind durchwegs bereits mit dem Indicatorfehler korrigiert.

von etwa je 20 ml Lösung ergibt sich die Standardabweichung aus 6 Paralleltitrationen zu $\pm 0,10\%$. Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt $0,12\%$.

Bestimmung von Jodidion und freiem Jod nebeneinander. Die Jodidionen in jodidhaltigen Jodlösungen können nach dem beschriebenen Verfahren ohne weiteres bestimmt werden, da das anwesende Jod die Titration nicht stört. Die Bestimmung des gesamten Jodgehaltes kann nach Reduktion des elementaren Jods mit Zink folgendermaßen erfolgen: Ein aliquoter Teil der Probe wird in einem Meßkolben mit eingeschliffenem Stöpsel mit soviel 2 n Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung in bezug auf Schwefelsäure etwa 0,2 n ist. Man streut etwa 1–2 g analysenreines Zinkpulver in den Kolben, schüttelt bis zur vollständigen Entfärbung und weiter bis zur Lösung des Zinks und füllt anschließend mit dest. Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil der Lösung wird in einem Titerkolben mit 10 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und nach Abkühlen mit Leitungswasser und Versetzen mit 50–100 mg Indicator im Dunkeln mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Zieht man von diesem Verbrauch die den Jodidionen entsprechende Mengen Permanganatlösung ab, so kann aus der Differenz der Jodgehalt der Lösung berechnet werden.

Tabelle 2. Jodid- und Jodgehaltbestimmung in kaliumjodidhaltiger Jodlösung

Jodid-Bestimmung			Jod-Bestimmung			
Probe ml	Verbrauch an 0,1 n KMnO ₄ -Lsg. ml	J ⁻ gefunden mg	Jod gefunden mg		Abweichung zwischen den beiden Methoden	
			mit Siloxen als Ind.	jodo- metrisch	mg	%
9,96	14,83	188,2	126,0	126,1	0,1	0,08
20,00	29,78	377,9	253,8	253,3	0,5	0,2
30,03	44,58	565,7	379,9	380,2	0,3	0,08

Die beschriebene Methode wurde jodometrisch kontrolliert. Wie aus Tab.2 ersichtlich, stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden miteinander gut überein. Das Verfahren läßt sich zur Bestimmung des Jod- und Jodidgehaltes von Jodtinktur vorteilhaft anwenden.

2. Bestimmung von Jodationen

Die permanganometrische Jodatbestimmung ist auf die Messung der Jodidionen zurückzuführen. KOLTHOFF¹⁸ reduziert die angesäuerte Jodatlösung mit Natriumsulfit und titriert nach Entfernen der überschüssigen schwefligen Säuren die entstandenen Jodidionen. Er empfiehlt die Methode auch zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung.

Wir reduzieren die Jodationen mit metallischem Zink in schwefelsaurem Medium. Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß das überschüssige Reduktionsmittel aus der Lösung nicht entfernt werden muß.

Arbeitsvorschrift. 500 ml der zu bestimmenden 0,1 n Kaliumjadotlösung werden in einem 1000 ml-Meßkolben mit eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ml 2 n Schwefelsäure und 3 g Zinkpulver versetzt. Die weitere Behandlung geschieht wie bei der Bestimmung von freiem Jod mit dem Unterschied, daß zur Titration nur ein aliquoter Teil der Lösung verwendet wird. 1 ml 0,1 n KMnO₄-Lösung entspricht 17,49 mg JO₃⁻ bzw. 21,40 mg KJO₃. Unsere Titrationsergebnisse sind aus Tab.3 ersichtlich.

Jodationen lassen sich auch auf indirektem Wege titrieren. Die zu bestimmende Jodatlösung wird mit einer genau abgewogenen, überschüssigen Menge von Kaliumjodidlösung bekannten Titors versetzt. Neben dem ausgeschiedenen Jod läßt sich das im Überschuß gebliebene

Tabelle 3. *Bestimmung von Jodationen*

Einwaage KJO ₃ mg	KJO ₃ gefunden mg	Mittelwert mg	Abweichung vom Sollwert	
			mg	%
Direkte Bestimmung				
89,24	90,28; 90,03; 90,59	90,30	+ 1,06	+ 1,1
178,35	179,33; 179,89; 181,19	179,97	+ 1,62	+ 0,9
356,69	358,76; 361,89; 359,59	359,72	+ 3,03	+ 0,8
Indirekte Bestimmung				
17,83	17,69; 17,60; 17,66	17,65	− 0,18	− 1,0
35,66	35,55; 35,38; 35,51	35,48	− 0,18	− 0,5
71,80	71,46; 71,56; 71,31	71,44	− 0,36	− 0,5
178,49	177,96; 178,30; 178,16	178,14	− 0,35	− 0,2

Kaliumjodid einfach titrieren. Diese Titration ist wesentlich rascher durchführbar als die potentiometrische Messung von HENDRIXSON¹⁴ und ihre Anwendung ist besonders bei der Bestimmung des Jodatgehaltes von alkoholischer Jodlösung vorteilhaft. Die Ergebnisse unserer Analysen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

3. Bestimmung von Silberionen

Die Bestimmung erfolgt auf indirektem Wege, indem man die Silberionenlösung mit überschüssigem Kaliumjodid von bekanntem Wirkungswert versetzt und den Jodidüberschuß in Anwesenheit des schwerlöslichen Silberjodids mit Permanganatlösung titriert. Diese Titration ist bisher nur mit potentiometrischer Endpunktsanzeige durchführbar gewesen¹⁴. Die dunkle und trübe Lösung läßt sich indessen in Anwesenheit von Siloxen als Indicator einfach titrieren.

Tabelle 4. *Bestimmung von Ag⁺-Ionen*

Einwaage Ag ⁺ mg	Ag ⁺ gefunden mg	Mittelwert mg	Abweichung vom Sollwert	
			mg	%
54,05	53,25; 53,48; 53,50	53,41	— 0,64	— 1,2
107,66	106,67; 106,95; 107,44	107,02	— 0,64	— 0,6
216,40	216,52; 216,71; 217,26	216,83	+ 0,43	+ 0,2
325,15	325,86; 325,47; 326,07	325,80	+ 0,65	+ 0,2

Arbeitsvorschrift. Die zu untersuchende, etwa 50—500 mg Silberionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit soviel überschüssiger 0,1 n Kaliumjodidlösung versetzt, daß ein Permanganatverbrauch etwa 20—30 ml zu erwarten ist. Die Lösung wird sodann mit 20 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und wie S.189

angegeben weiterbehandelt. Die Menge der Silberionen läßt sich aus der Differenz der zugesetzten Kaliumjodid- und verbrauchten Kaliumpermanganatlösungen errechnen. 1 ml 0,1 n KJ-Lösung entspricht 10,788 mg Ag^+ bzw. 16,9888 mg AgNO_3 . Die Ergebnisse einiger Versuche sind in Tab. 4 (S. 191) zusammengafaßt.

Das Verfahren ermöglicht auch die indirekte Bestimmung der Halogenide.

4. Bestimmung von Eisen(II)-ionen

Eisen(II)-ionen werden in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat glatt zu Eisen(III)-ionen oxydiert. Die gelbe Farbe des Oxydationsproduktes wirkt bei der Beobachtung des Endpunktes der Titration etwas störend. Um einen schärferen Farbumschlag zu erzielen, werden die Eisen(III)-ionen mit Phosphorsäure komplex gebunden. Bei der Anwendung von Chemilumineszenzindikatoren ist die Zugabe des Komplexbildners überflüssig, da der erste Tropfen der überschüssigen Maßlösung eine auf die ganze Lösung sich ausbreitende Chemilumineszenz bewirkt.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende, etwa 25–250 mg Eisen(II)-ionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 15 ml 4 n Schwefelsäurelösung angesäuert und in Anwesenheit von etwa 50–100 mg Siloxen mit der Maßlösung in

Tabelle 5. Bestimmung von Fe^{2+} -Ionen

0,1 n FeSO_4 - Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 -Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
			ml	%
4,82	4,82; 4,82; 4,82	4,82	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
9,64	9,57; 9,60; 9,57	9,58	$-0,06$	$-0,6$
19,41	19,31; 19,31; 19,32	19,31	$-0,10$	$-0,5$
28,96	28,93; 28,93; 28,90	28,92	$-0,04$	$-0,1$
48,18	47,98; 47,98; 47,98	47,98	$-0,20$	$-0,4$

Dunkelheit so lange titriert, bis das rote Licht des Indicators beständig wird. 1 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung entspricht 5,585 mg Fe^{2+} . Unsere Titrationsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Bei der Titration von je 20 ml der etwa 0,1 n Lösung ergibt sich die Standardabweichung aus 6 Parallelbestimmungen zu $\pm 0,04\%$. Die Abweichung vom Sollwert beträgt $-0,12\%$.

5. Bestimmung von Zinn(II)-ionen

Um die störende Wirkung des Luftsauerstoffes zu beseitigen, ist die oxydimetrische Bestimmung der Zinn(II)-ionen in inerter Atmosphäre auszuführen, z. B. indem man Marmorstückchen in die zu titrierende Lösung streut.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende etwa 60–300 mg Zinn(II)-ionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit etwa 20 ml ausgekochtem dest. Wasser verdünnt, mit 1–2 Marmorstückchen versetzt und in Anwesenheit von etwa 50–100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in Dunkelheit titriert. 1 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung entspricht 5,935 mg Sn. In Tab. 6 sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zusammengestellt. Bei der Titration von etwa je 30 ml

Lösungen ergibt sich die Standarddeviation aus 6 Paralleltitrationen zu $\pm 0,03\%$. Die Ergebnisse weichen von den Resultaten der jodometrischen Bestimmung um $\pm 0,0\%$ ab.

Tabelle 6. *Bestimmung von Sn^{2+} -Ionen*

Einwaage 0,1 n SnCl_2 -Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n KMnO_4 -Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
			ml	%
7,80	7,78; 7,77; 7,77	7,77	- 0,03	- 0,4
15,53	15,54; 15,52; 15,52	15,53	$\pm 0,00$	$\pm 0,0$
31,40	31,38; 31,40; 31,41	31,40	$\pm 0,00$	$\pm 0,0$
46,84	46,85; 46,87; 46,84	46,85	+ 0,01	+ 0,02

6. Bestimmung von Vanadium(V)-ionen

Zur Bestimmung der Vanadium(V)-ionen sind verschiedene perman-ganometrische Verfahren bekannt. SOMEYA²¹ reduziert das fünfwertige Vanadium mit Wismutamalgam, ERDEY u. VIGH¹² verwenden Natrium-nitrit, andere Verfasser empfehlen schwefelige Säure¹³, Jodwasserstoff-säure⁴ und Eisensulfat²² zur Reduktion. Nach den durchgeführten Vor-versuchen emittiert die Lösung der Vanadium(IV)-ionen in Anwesenheit von Siloxen ein schwaches Licht, welches im Laufe der Titration durch Einwirkung der entstehenden Vanadium(V)-ionen immer stärker wird. Da auf diesem Wege die Lumineszenz zu einer gut wahrnehmbaren End-punktsanzeige nicht gebraucht werden kann, arbeiten wir indirekt, indem wir die Vanadium(V) enthaltende Lösung mit einer bekannten Menge überschüssiger Eisen(II)-salzlösung versetzen und den Eisen(II)-ionen-überschuß auf die schon angeführte Weise mit Kaliumpermanganatmaß-lösung titrieren. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie ohne vorangehende Reduktion durchgeführt werden kann.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende, etwa 25–250 mg Vanadium enthaltende Lösung wird mit überschüssiger 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung versetzt. Nach Zugabe von 10 ml 20%iger Schwefelsäure und etwa 50–100 mg Siloxen wird der

Tabelle 7. *Bestimmung von V^{5+} -Ionen*

Einwaage V^{5+} mg	V^{5+} gefunden mg	Mittelwert mg	Abweichung vom Sollwert	
			mg	%
25,98	26,05; 26,21; 26,13	26,13	+ 0,15	+ 0,6
51,76	52,00; 52,15; 52,21	52,12	+ 0,36	+ 0,7
104,60	104,93; 105,30; 104,80	105,01	+ 0,41	+ 0,4
156,06	156,78; 156,50; 156,31	156,53	+ 0,47	+ 0,3

Überschuß an Eisen(II)-ionen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in der Dunkel-zeit titriert. 1 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung entspricht 5,095 mg V bzw. 9,095 mg V_2O_5 . Die Analysenergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

7. Bestimmung von Molybdän(VI)-ionen

Molybdän(VI)-ionen lassen sich in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch geeignete Reduktionsmittel zur Dreiwertigkeit reduzieren. Da die dreiwertige Molybdänionen enthaltende Lösung dunkelbraun ist, wird die direkte Titration bisher mit potentiometrischen Endpunktanzeige durchgeführt²⁰. Das Eisen(III)-salz anwendende indirekte Verfahren³ wird als genauer betrachtet. Mit Lumineszenzindikation läßt sich aber auch die dunkle Lösung glatt und direkt titrieren. Wegen der Luftempfindlichkeit der Molybdän(III)-ionen führen wir die Titrationsen in Kohlendioxidatmosphäre aus.

Tabelle 8. Bestimmung von Mo^{6+} -Ionen

Etwa 0,1 n Mo^{III} -Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$ -Lsg. ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
			ml	%
5,84	5,95; 5,85; 5,80	5,87	+ 0,03	+ 0,6
11,68	11,70; 11,75; 11,76	11,74	+ 0,06	+ 0,6
23,51	23,56; 23,51; 23,53	23,53	+ 0,02	+ 0,1
35,07	35,01; 35,11; 35,07	35,06	- 0,01	- 0,03

Arbeitsvorschrift. Die 90—300 mg Ammoniummolybdat entsprechende Menge Molybdän(III)-lösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit eingeschlifftem Stöpsel mit 20 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert, mit etwa 1 g Kaliumhydrogencarbonat versetzt und dann in Anwesenheit von 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Laut Tab.8 läßt sich die Titration mit einer zehntelprozentigen Genauigkeit durchführen.

8. Bestimmung von Titan(III)-ionen

Titan(III)-ionen lassen sich mit Kaliumpermanganatlösung glatt titrieren. Luft muß aber während des Verfahrens ferngehalten werden.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 25—150 mg Titan(III)-ionen enthaltende Lösung wird in einen 200 ml Titrierkolben pipettiert und nach Zugabe von 10 ml 2 n Salzsäurelösung und 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in Dunkelheit

Tabelle 9. Bestimmung von Ti^{3+} -Ionen

Etwa 0,1 n $TiCl_3$ -Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$ -Lsg. ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
			ml	%
4,40	4,44; 4,51; 4,46	4,47	+ 0,07	+ 1,4
8,76	8,78; 8,88; 8,81	8,82	+ 0,06	+ 0,6
17,71	17,64; 17,71; 17,66	17,67	- 0,04	- 0,2
26,42	26,44; 26,44; 26,46	26,44	+ 0,02	+ 0,07

bis zum Erscheinen von beständiger Lumineszenz titriert. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ -Lösung entspricht 4,79 mg Ti bzw. 7,99 mg TiO_2 . In Tab.9 sind die Titrationsergebnisse von verschiedenen Titan(III)-chloridmengen ersichtlich. Es ist zu bemerken, daß mit diesem Verfahren Titan(IV)-ionen nach Reduktion mit Zinkamalgam direkt titriert werden können.

9. Weitere Bestimmungen

Außer den oben angeführten Verfahren führten wir in Anwesenheit von Siloxen als Indicator auch die Bestimmung von Oxalat, Arsenit und Wasserstoffperoxyd aus.

Arbeitsvorschriften. Oxalationen. Etwa 10–100 mg Oxalsäure werden in wenig Wasser gelöst und mit 10 ml 4 n Schwefelsäure angesäuert. Nach Erwärmen auf 70–80° C und Zugabe von 50–100 mg Siloxen wird die Lösung mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert.

Arsenitionen. Die etwa 20–200 mg Arsentrioxyd enthaltende Lösung wird mit 1 g Natriumchlorid und 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung wird nach Zugabe von 1 Tropfen Kaliumjodid und 50–100 mg Siloxen mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert.

Tabelle 10. Bestimmung von Oxalat, Arsenit und Wasserstoffperoxyd

Angewandt 0,1n Lösung ml	Verbrauch an 0,1n KMnO_4 -Lsg. ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
			ml	%
0,1 n Oxalsäurelösung				
5,18	5,13; 5,13; 5,15	5,14	— 0,04	— 0,8
10,25	10,22; 10,24; 10,24	10,23	— 0,02	— 0,2
20,33	20,27; 20,22; 20,25	20,25	— 0,08	— 0,4
31,08	30,92; 30,92; 30,92	30,92	— 0,16	— 0,5
51,70	51,46; 51,46; 51,46	51,46	— 0,24	— 0,5
0,1 n Arsenigsäurelösung				
5,00	5,04; 5,04; 5,05	5,04	+ 0,04	+ 0,8
10,00	10,03; 10,05; 10,01	10,03	+ 0,03	+ 0,3
20,13	20,10; 20,15; 20,16	20,14	+ 0,01	+ 0,05
30,03	29,96; 29,96; 29,97	29,96	— 0,07	— 0,2
49,96	49,83; 49,82; 49,82	49,82	— 0,14	— 0,3
0,1 n Wasserstoffperoxydlösung				
9,52	9,56; 9,56; 9,54	9,55	+ 0,03	+ 0,3
19,16	19,14; 19,16; 19,20	19,17	+ 0,01	+ 0,05
28,59	28,65; 28,63; 28,65	28,64	+ 0,05	+ 0,2
47,70	47,88; 47,88; 47,83	47,86	+ 0,16	+ 0,3

Wasserstoffperoxyd. 10 ml des etwa 30%igen Wasserstoffperoxyds werden in Meßkolben auf 1000 ml verdünnt. Etwa 20–30 ml dieser Stammlösung werden mit 10 ml 20%iger Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von 50–100 mg Siloxen mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert.

Die Ergebnisse dieser Titrationen sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Zusammenfassung

Die Anwendung von Siloxen als Indicator sichert eine vorteilhafte Endpunktsindikation im Falle solcher Redox titrationen, bei welchen die Farbe des entstandenen Reaktionsproduktes oder die Farbe der Lösung die Endpunktsanzeige mit Farbindicatoren stört. Der Indicator läßt sich bei der direkten permanganometrischen Titration von Jodid, Eisen(II)-,

Zinn(II)-, Molybdän(III)-, Titan(III)-, Arsenit-, Oxalat-ionen und Wasserstoffperoxyd, sowie bei der indirekten permanganometrischen Titration von Jodat-, Silber- und Vanadium(V)-ionen mit gutem Erfolg anwenden. Der Endpunkt der Titration wird durch eine auf die ganze Lösung sich ausbreitende gelblichrote Lumineszenz angezeigt.

Literatur

- ¹ ANDREWS, L. W.: J. Amer. chem. Soc. **25**, 756 (1903); vgl. diese Z. **48**, 295 (1909). — ² BERG, R.: diese Z. **69**, 369 (1926). — ³ DÖRING, T.: diese Z. **82**, 193 (1930). — ⁴ EDGAR, G.: J. Amer. chem. Soc. **38**, 2369 (1916); vgl. diese Z. **61**, 246 (1922). — ⁵ ERDEY, L.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 81, 439, 447 (1953); vgl. diese Z. **142**, 284 (1954). — ⁶ ERDEY, L., u. I. BUZÁS: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 77, 127 (1955); vgl. diese Z. **149**, 131 (1956). — ⁷ ERDEY, L., u. I. BUZÁS: Anal. chim. Acta **15**, 322 (1956); vgl. diese Z. **156**, 356 (1957). — ⁸ ERDEY, L., u. I. BUZÁS: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 93, 115, 123 (1955); vgl. diese Z. **149**, 132 (1956). — ⁹ ERDEY, L., I. BUZÁS u. E. BODOR: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 287 (1955); vgl. diese Z. **152**, 358 (1956). — ¹⁰ ERDEY, L., u. E. BODOR: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); vgl. diese Z. **137**, 293 (1952/53). — ¹¹ ERDEY, L.: Bevezetés a kémiai analízisbe II. 6. Aufl., Budapest 1958, S. 214 (Verlag: Tankönyvkiadó). — ¹² ERDEY, L., u. K. VIGH: Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 73 (1957); vgl. diese Z. **161**, 72 (1958). — ¹³ HEINZELMANN: Chem. Ztg. **39**, 285 (1915). — ¹⁴ HENDRIXSON, W. S.: J. Amer. chem. Soc. **43**, 858 (1921). — ¹⁵ KENNY, F., u. R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **22**, 693 (1950); vgl. diese Z. **135**, 280 (1952). — ¹⁶ KENNY, F., u. R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **25**, 1550 (1953); vgl. diese Z. **146**, 364 (1955). — ¹⁷ KENNY, F., R. B. KURTZ, I. BECK u. I. LUKOSEVICIUS: Analyt. Chemistry **29**, 543 (1957); vgl. diese Z. **159**, 304 (1957/58). — ¹⁸ KOLTHOFF, I. M.: diese Z. **64**, 260 (1924). — ¹⁹ LANG, R.: Z. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26). — ²⁰ MÜLLER, E., P. BRUN u. G. UNGER: Z. f. Elektrochem. **33**, 182 (1927). — ²¹ SOMEYA, K.: Z. anorg. Chem. **138**, 294 (1924). — ²² WILLARD, H. H., u. F. FENWICK: J. Amer. chem. Soc. **45**, 84 (1923). — ²³ ZAVGORODNIJ, S. F.: Zavodskaja Laborat. **15**, 463 (1949); vgl. diese Z. **132**, 285 (1951).

Prof. Dr. L. ERDEY, Budapest, XI., Gellért-tér 4 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Bestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure in Fruchtsäften und Weinen unterziehen K. WOLDICH, L. SCHMID, H. GNAUER und H. WOLDICH¹ einer kritischen Prüfung. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung der Gesamtsäure die Proben unverdünnt oder notfalls nur 1 : 1 mit CO₂-freiem Wasser verdünnt sein sollen, da sich bei weiterer Verdünnung die Äquivalenzpunkte in Richtung auf den Neutralpunkt verschieben, was in keine direkte Beziehung zum Säuregrad gebracht werden kann. Verff. bestimmen die Äquivalenzpunkte verschiedener Säfte (siehe Tabelle) und empfehlen allgemein einen Titrationsendpunkt von