In the case of iodides the conversion factor is about 50% higher than would correspond with the formation of mercury iodide, indicating that this salt is still sufficiently dissociated to react somewhat with the indicator. It is possible that the compound $HgI_2 \cdot KI$ is formed.

References

[1] DUBSKÝ, J. V., and J. TETÍLEK: Mikrochemie **15**, 95 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **102**, 285 (1935). — [2] HOFFMANN, E.: Chem. and Ind. No. **46** Nov. 15, 1507 (1958). — [3] OHLWEILER, O. A., and J. O. MEDITSCH: Analyt. chim. Acta **11**, 111 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 114 (1955). — [4] TETÍLEK, J.: Collect. czech. chem. Commun. **10**, 242 (1938). — [5] ZAMANOV, R. CH.: Ž. anal. Chim. **11**, 329 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 139 (1957).

E. HOFFMANN, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Building Research, Graham Road, Highett. S. 21., Victoria, Australia

---

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Anwendung von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator in cerimetrischen und chromatometrischen Titrationen

Von

L. ERDEY, I. BUZÁS und L. PÓLOS

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

In unserer vorangegangenen Mitteilung wurde über die permanganometrische Bestimmung von mehreren Ionen in Anwesenheit von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator berichtet[4]. Da das Umschlagspotential dieses Indicators in stark saurem Medium ($p_H < 3$) + 1,17 V beträgt, wurde das Siloxen bei der cerimetrischen und chromatometrischen Titrationen von einigen Ionen als Indicator schon früher mit gutem Erfolg angewandt[7–9]. Im Laufe unserer systematischen Untersuchungen erwies sich Siloxen auch bei der cerimetrischen Titration von Oxalat, Arsenit, Jodid, Wasserstoffperoxyd und Hydrochinon, weiterhin bei der chromatometrischen Bestimmung von Eisen(II)-ionen und Hydrochinon als gut geeigneter Indicator. Die am Titrationsende erscheinende gelblichrote Luminescenz ist im dunklen Raum — oder mit Hilfe einer geeigneten Titriereinrichtung auch bei Tageslicht — gut wahrnehmbar. Eine mit dem Auge gut erfaßbare Chemiluminescenz erhält man, wenn die etwa 100—200 ml umfassende Lösung mit etwa 50—100 mg Siloxen versetzt wird. Infolge Oxydation verbraucht der Indicator eine geringe Menge an

Maßlösung[7], die bei genauen Titrationen zu berücksichtigen ist. Die in den Tabellen angegebenen Titrationsergebnisse sind bereits mit dem Indicatorfehler korrigiert.

Reagentien

Die Bereitung des *Siloxen-Indicators* ist in der vorangehenden Mitteilung[4] beschrieben.

0,1 n Cer(IV)-sulfatmaßlösung. 41 g Cer(IV)-sulfat wurden in 500 ml, 28 ml konz. Schwefelsäure enthaltendem dest. Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach völligem Auflösen wurde die Lösung auf 1 l verdünnt, der Titer wurde auf Natriumoxalat eingestellt.

0,1 n Kaliumdichromatlösung. 4,9035 g Kaliumdichromat p. a. wurden in dest. Wasser zu 1 l gelöst.

0,1 n Oxalsäurelösung. 6,3034 g krist. Oxalsäure p. a. wurden auf 1 l gelöst. Der Titer der Lösung wurde permanganometrisch kontrolliert.

Jodmonochlorid-Katalysator. 0,277 g Kaliumjodid und 0,179 g Kaliumjodat wurden in 250 ml Wasser gelöst und mit 250 ml konz. Salzsäure rasch versetzt. Der Gehalt an freiem Jod bzw. Jodid wurde durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff kontrolliert.

0,1 n Arsenigsäurelösung. 4,946 g bei 100° C getrocknetes Arsentrioxyd und 5 g festes Natriumhydroxyd wurden im Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml W. sser versetzt und bis zum völligen Auflösen der arsenigen Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde sodann im 1000 ml-Meßkolben mit Wasser auf 500 ml verdünnt, mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und nach völligem Abkühlen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Titer der Lösung wurde bromatometrisch kontrolliert.

0,01 m Osmiumsäurelösung. 0,255 g Osmiumtetroxyd wurden in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure gelöst.

0,1 n Wasserstoffperoxydlösung. 10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd wurden mit 10 ml 1n Schwefelsäure vermischt und mit dest. Wasser auf 1 l verdünnt. Die Lösung wurde unmittelbar vor dem Gebrauch frisch bereitet und ihr Titer mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

0,1 n Hydrochinonlösung. 5,5054 g reines Hydrochinon wurden in dest. Wasser gelöst und nach Zugabe von 10 ml 6 n Schwefelsäure auf 1 l verdünnt.

0,1 n Kaliumjodidlösung, 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung vgl. [4].

Bestimmungen mit Cer(IV)-sulfatmaßlösung

1. Bestimmung von Oxalsäure

Die Oxydation der Oxalsäure durch Cer(IV)-ionen in saurem Medium zu Kohlendioxyd geht bei Zimmertemperatur nur sehr langsam vor sich[2], mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter ab[17]. In Anwesenheit von Jodmonochlorid als Katalysator läßt sich jedoch die Titration in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur glatt ausführen. Vorteilhafter ist es aber, die zu titrierende Lösung auf etwa 50 °C zu erwärmen. Zur Endpunktsbestimmung dient gewöhnlich Ferroin als Indicator. Außerdem werden noch Methylenblau[13], Mangansulfat[16] und Ferroinderivate[14] als Indicatoren empfohlen.

Arbeitsvorschrift mit Siloxen als Indicator. Die etwa 20—200 mg Oxalsäure enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 15 ml konz. Salzsäure

angesäuert und auf 50° C erwärmt. Die Lösung wird sodann mit 5 ml Jodmonochlorid-Katalysator und etwa 50—100 mg Siloxen versetzt und mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatmaßlösung im Dunkeln bis zum Erscheinen der beständigen Lumineszenz titriert. Die Titration läßt sich wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, mit zehntelprozentiger Genauigkeit durchführen. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 4,5019 mg Oxalsäure bzw. 6,7002 mg Natriumoxalat.

Tabelle 1. *Titrationen mit $Ce(SO_4)_2$-Maßlösung*

Angewandt 0,1 n Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
		Oxalsäure		
10,14	10,09; 10,11; 10,09	10,10	— 0,04	— 0,4
20,41	20,36; 20,46; 20,36	20,39	— 0,02	— 0,1
30,45	30,57; 30,55; 30,55	30,56	+ 0,11	+ 0,3
50,66	50,53; 50,58; 50,63	50,58	— 0,08	— 0,16
		Arsenit		
10,00	10,04; 9,99; 9,99	10,00	± 0,0	± 0,0
20,13	20,15; 20,17; 20,15	20,16	+ 0,03	+ 0,15
30,13	30,23; 30,23; 30,23	30,23	+ 0,10	+ 0,3
49,96	50,00; 49,98; 49,95	49,98	+ 0,02	+ 0,04
		Wasserstoffperoxyd		
4,79	4,81; 4,80; 4,85	4,82	+ 0,03	+ 0,6
9,59	9,50; 9,55; 9,57	9,54	— 0,05	— 0,5
19,30	19,42; 19,39; 19,42	19,41	+ 0,11	+ 0,5
28,80	28,97; 28,92; 28,91	28,93	+ 0,13	— 0,4
48,05	48,08; 48,13; 48,13	48,11	+ 0,06	+ 0,1
		Jodid (Oxydation zu Jod)		
5,06	5,04; 5,15; 5,10	5,10	+ 0,04	+ 0,8
10,07	10,07; 10,16; 10,12	10,12	+ 0,05	+ 0,5
20,23	20,39; 20,39; 20,35	20,34	+ 0,11	+ 0,5
30,32	30,35; 30,30; 30,41	30,35	+ 0,03	+ 0,1
		Jodid (Oxydation zu Jodaceton)		
5,05[+]	5,01; 5,06; 5,08	5,05	± 0,0	± 0,0
10,10	10,07; 10,05; 10,03	10,05	— 0,05	— 0,5
20,20	20,25; 20,20; 20,25	20,23	+ 0,03	+ 0,15
30,33	30,28; 30,25; 30,32	30,28	— 0,05	— 0'2
		Hydrochinon		
10,07	10,13; 10,09; 10,10	10,11	+ 0,04	+ 0,4
20,27	20,27; 20,25; 20,28	20,27	± 0,00	± 0,0
30,24	30,25; 30,27; 30,23	30,25	+ 0,01	+ 0,03
50,46	50,55; 50,53; 50,53	50,54	+ 0,08	+ 0,15

[+] 0,05 m KJ-Lösung.

2. Bestimmung von arseniger Säure

Dreiwertiges Arsen wird durch Cer(IV)-ionen in schwefelsaurem Medium bei Zimmertemperatur nur sehr langsam oxydiert. Laut Beobachtungen von Gleu[6] geht die Reaktion in Anwesenheit von Osmiumtetroxyd als Katalysator auch bei Zimmertemperatur augenblicklich vor sich.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 50—250 mg As_2O_3 enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 30 ml 4 n Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von 3 Tropfen 0,01 m Osmiumtetroxydlösung und etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Einige Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 4,9455 mg As_2O_3.

3. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd führt in 1 n schwefelsaurem Medium in Anwesenheit von Siloxen als Indicator bei Zimmertemperatur zu genauen Ergebnissen.

Arbeitsvorschrift. 5—50 ml ungefähr 3%ige Wasserstoffperoxydlösung werden mit 10 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt und auf etwa 100 ml verdünnt. Die Lösung wird in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bei Zimmertemperatur titriert. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist aus Tab. 1 ersichtlich. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatmaßlösung entspricht 1,7008 mg H_2O_2.

4. Bestimmung von Jodidionen

Jodidionen werden durch Cer(IV)-ionen zu freiem Jod:

$$2\,Ce^{4+} + 2\,J^- = 2\,Ce^{3+} + J_2 \qquad (1)$$

oder unter geeigneten Umständen zu positiv einwertigem Jod oxydiert:

$$2\,Ce^{4+} + J^- = 2\,Ce^{3+} + J^+ . \qquad (2)$$

Das nach (1) freigesetzte Jod stört die visuelle Endpunktsindikation dermaßen, daß die Titration bisher nur potentiometrisch durchgeführt werden konnte[18]. Der Reaktionsverlauf nach Gl. (2) ist verwendbar, wenn man die entstandenen positiven Jodionen in Form von Jodcyan oder Jodaceton bindet[1,3,12].

In Anwesenheit von Chemiluminescenz-Indicatoren kann man direkt nach Gl. (1) titrieren, da in diesem Falle die dunkle Farbe des Jods nicht stört. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich der Jodidgehalt von kaliumjodidhaltiger Jodlösung und Jodtinktur direkt bestimmen. Auch für die Titration nach Gl. (2) eignet sich Siloxen als Indicator.

Arbeitsvorschriften. 1. Die etwa 80—500 mg Kaliumjodid enthaltende Stammlösung wird in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 4) versetzt und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in der Dunkelheit bis zum Erscheinen der beständigen Luminescenz titriert. Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 (S. 265) zusammengefaßt. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 12,691 mg Jodid bzw. 16,602 mg Kaliumjodid.

2. Die zu titrierende, etwa 10—400 mg Kaliumjodid enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 50 ml Wasser, 25 ml Aceton und 18 ml Schwefelsäure (1 + 1) versetzt und in Anwesenheit von Siloxen als Indicator mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Genauere Ergebnisse können erzielt werden, wenn zuerst eine Näherungstitration vorgenommen wird und auf Grund dieser der Indicator erst gegen Ende der Titration der Lösung zugefügt wird. Die bezüglichen Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 (S. 265) zusammengefaßt. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 6,3455 mg Jodid bzw. 8,3005 mg Kaliumjodid.

5. Bestimmung von Hydrochinon

Hydrochinon wird von Cer(IV)-sulfat in salzsaurem oder schwefelsaurem Medium bei Zimmertemperatur zu Chinon oxydiert.

FURMAN u. WALLACE[5] haben zur Endpunktsindication der cerimetrischen Hydrochinonbestimmung Diphenylamin und Methylrot als Indicatoren empfohlen. Nach unseren Beobachtungen läßt sich die Titration in Anwesenheit von Siloxen als Indicator glatt ausführen, da die gelbe Farbe des während der Titration entstandenen Chinons die Wahrnehmung des durch Chemilumineszenz angezeigten Endpunktes nicht stört.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 50—250 mg Hydrochinon enthaltende Lösung wird im 200 ml-Titrierkolben mit 20 ml Salzsäure (1 + 1) angesäuert und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Die Meßergebnisse sind aus Tab. 1 (S. 265) ersichtlich. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 5,5055 mg Hydrochinon.

Bestimmungen mit Kaliumdichromatmaßlösung

1. Bestimmung von Eisen(II)-ionen

Eisen(II)-ionen werden von Dichromationen in schwefelsaurem Medium nach folgender Gleichung zu Eisen(III)-ionen oxydiert:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} = 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O\ .$$

Zur Endpunktsanzeige bei der chromatometrischen Eisen(II)-titration wurden bis jetzt entweder Hexacyanoferrat(III) als äußerer Indicator[15] oder Diphenylamin[10] bzw. Diphenilaminderivate als innere Indicatoren gebraucht. Die Anwendung von äußeren Indicatoren ist verhältnismäßig unbequem und erzielt auch nicht die gewünschte Genauigkeit. Das Umschlagspotential des Diphenylamins (+ 0,83 V) liegt dem des Systems Eisen(III)-Eisen(II) sehr nahe, weswegen zur Verbesserung des Farbumschlages gewöhnlich Hilfskomplexbildner herangezogen werden. Aber selbst in diesem Falle kann die stark grüne Farbe der entstandenen Chrom(III)-ionen die Endpunktsanzeige stören. Siloxen ist zur Eisentitration gut anwendbar, weil einerseits das positivere Redoxpotential (+ 1,17 V) in diesem Falle günstiger ist und weil andererseits die Lumineszenzindikation durch die Farbe der Lösung nicht beeinträchtigt wird.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 25—250 mg Eisen(II)-ionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml 2 n Schwefelsäurelösung angesäuert

und nach Zugabe von etwa 50—100 mg Siloxen als Indicator mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung in der Dunkelheit titriert. Der erste Tropfen von überschüssiger Maßlösung bewirkt eine auf die ganze Lösung sich ausbreitende rote Luminescenz. Tab. 2 enthält einige Titrationsergebnisse. 1 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung entspricht 5,585 mg Fe^{2+}.

2. Bestimmung von Hydrochinon

Hydrochinon wird von Kaliumdichromat in saurem Medium bei 40 bis 60 °C zu Chinon oxydiert. Nach KOLTHOFF[11] ist der Reaktionsverlauf ganz genau, wenn man die Maßlösung in Anwesenheit von Diphenylamin als Indicator gegen Ende der Titration nur langsam, tropfenweise

Tabelle 2. *Titration mit Kaliumdichromatlösung*

Angewandt 0,1 n Lösung ml	Verbrauch an 0,1n $K_2Cr_2O_7$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
		Eisen(II)		
4,99	5,05; 5,00; 4,98	5,01	+ 0,02	+ 0,4
9,85	9,85; 9,87; 9,85	9,86	+ 0,01	+ 0,1
19,83	19,82; 19,82; 19,80	19,81	− 0,02	− 0,1
29,58	29,60; 29,60; 29,55	29,58	± 0,00	± 0,0
49,96	49,80; 49,82; 49,78	49,80	− 0,16	− 0,3
		Hydrochinon		
5,30	5,20; 5,40; 5,40	5,33	+ 0,03	+ 0,6
10,07	10,10; 10,10; 10,20	10,13	+ 0,06	+ 0,6
20,27	20,50; 20,20; 20,40	20,37	+ 0,10	+ 0,5
30,24	29,60; 30,35; 30,40	30,12	− 0,12	− 0,4

zufließen läßt. Im Laufe unserer Versuche haben wir festgestellt, daß die Endpunktsanzeige mit Siloxen als Indicator wesentlich günstiger ist, weil hier die gelbe Farbe des Chinons und die grüne Farbe der Chrom(III)-ionen nicht stören.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 25—150 mg Hydrochinon enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 30 ml 2 n Schwefelsäurelösung vermischt, auf 50° C erwärmt und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung im Dunkeln titriert. Unsere Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 enthalten. 1 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung entspricht 5,5055 mg Hydrochinon.

Zusammenfassung

Die Verfasser führen in Anwesenheit von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator die cerimetrische Titration von Wasserstoffperoxyd, Hydrochinon, Oxalat-, Arsenit- und Jodidionen, sowie die chromatometrische Bestimmung von Eisen(II)-ionen und Hydrochinon mit befriedigender Genauigkeit durch. Die Endpunktsanzeige mit Chemilumineszenz ist hauptsächlich bei der Titration farbiger Ionen sehr günstig.

Literatur

[1] ANDREWS, L. W.: J. Amer. chem. Soc. **25**, 756 (1903); vgl. diese Z. **48**, 295 (1909). — [2] BENRATH, A., u. K. RULAND: Z. anorg. Chem. **114**, 267 (1920). — [3] BERG, R.: diese Z. **69**, 342, 369 (1926). — [4] ERDEY, L., I. BUZÁS u. L. POLÓS: diese Z. **169**, 187 (1959). — [5] FURMAN, N. H., u. J. H. WALLACE jr.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 1443 (1930); vgl. diese Z. **83**, 222 (1931). — [6] GLEU, K.: diese Z. **95**, 305 (1933). — [7] KENNY, F., u. R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **22**, 693 (1950); vgl. diese Z. **135**, 280 (1952). — [8] KENNY, F., u. R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **25**, 1550 (1953); vgl. diese Z. **146**, 364 (1955). — [9] KENNY, F., R. B. KURTZ, I. BECK u. I. LUKOSEVICIUS: Analyt. Chemistry **28**, 543 (1957); vgl. diese Z. **159**, 304 (1957/58). — [10] KNOP, J.: diese Z. **63**, 96 (1923). — [11] KOLTHOFF, I. M.: Recueil trav. Chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — [12] LANG, R.: Z. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229, 280 (1925); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26). — [13] SINNATT, F. S.: Analyst **35**, 309 (1910); **37**, 252 (1912). — [14] SMITH, G. F., u. C. A. GETZ: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 191 (1938). — [15] STOCKDALE, D.: Analyst **75**, 150 (1950); vgl. diese Z. **132**, 145 (1951). — [16] SZEBELLÉDY, L., u. S. TANAY: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 683 (1938). — [17] WILLARD, H. H., u. PH. YOUNG: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928). — [18] WILLARD, H. H., u. PH. YOUNG: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1368 (1928).

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

Aus dem Institut für Pflanzenphysiologie der Universität Łódź (Polen)
(Direktor: Prof. Dr. W. MOYCHO)

Eine neue chemichromatographische Methode zur Phosphatbestimmung

Von
R. ANTOSZEWSKI und **J. S. KNYPL**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. Mai 1959)

Die chemichromatographische Methodik findet in chemischen und biochemischen Laboratorien wegen ihres geringen apparativen Aufwandes, ihrer hohen Empfindlichkeit und der relativ guten Genauigkeit immer häufiger Anwendung.

Wir haben uns deshalb bemüht, auch für die Bestimmung kleiner Phosphatmengen (0,5 μg P und darüber) eine auf der chemichromatographischen Methodik beruhende Arbeitsweise zu entwickeln, bei welcher man ohne die komplizierten Apparate auskommen sollte, die für die heute im allgemeinen benutzte colorimetrische Methode notwendig sind.

Bringt man eine saure Phosphatlösung auf das chromatographische, mit Chinolinmolybdat imprägnierte Papier, so entsteht auf dem Papier ein gelber Fleck, dessen Größe nach unseren Versuchen proportional der Phosphatmenge ist.