

# INDIREKTE ASCORBINOMETRISCHE BESTIMMUNG STARKER OXYDATIONSMITTEL

L. ERDEY, I. BUZÁS und K. VIGH

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. November 1958)

Die Ascorbinometrie wurde zur direkten Bestimmung zahlreicher Oxydationsmittel mittelmäßiger Stärke mit gutem Erfolg angewandt [1—8]. Es wurde aber beobachtet, daß im Laufe der ascorbinometrischen Titration starker Oxydationsmittel sich zum Teil auch die Dehydroascorbinsäure unter Bildung von Oxalsäure und 1-Treonsäure oxydiert, wodurch der Reaktionsverlauf nicht eindeutig wird. Systeme von stark positivem Standardredoxpotential lassen sich daher nur unter Anwendung von vermittelnden Redoxsystemen bestimmen. Im wesentlichen wurde auch bei der Ausarbeitung unserer jodometrischen Ascorbinometrie [9] und der ascorbinometrischen Bestimmung der Vanadium(V)-Ionen [10] dieses Prinzip angewandt.

In vorliegender Arbeit wünschen wir über einige weitere indirekte Bestimmungsverfahren zu berichten. Als vermittelndes Redoxsystem zeigte sich in den meisten Fällen das Redoxsystem der Eisen(III)-Eisen(II)-Ionen und bei einigen Bestimmungen, das des Jod-Jodids am geeignetsten. Die den zu bestimmenden Oxydationsmitteln äquivalente Menge der Eisen(III)-Ionen wurde in Anwesenheit von Kalium- oder Ammoniumrhodanid in schwach salzsaurem Medium mit Ascorbinsäure titriert [1]. Bei der ascorbinometrischen Bestimmung des freiwerdenden Jods wandten wir dagegen im pH-Gebiet zwischen 2 bis 6 Variaminblau B als Indikator an [11].

*Reagentien:* 1. 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung. 8,9 g Ascorbinsäure werden mit metallspurenfreiem (im Glasapparat destilliertem) Wasser auf 1 Liter gelöst. Der Titer der Lösung wird auf eine, mit genauer Einwaage bereitete 0,1 n Kaliumjodatlösung eingestellt [1].

2. Etwa 0,1 n  $\text{FeCl}_2$ -Lösung. 5,6 g Eisenpulver werden in soviel 1 + 1 Salzsäure gelöst, daß die Salzsäurekonzentration nach Verdünnen auf 1 Liter etwa 0,1 n sei. Ein aliquoter Teil der Eisen(II)chloridlösung wird reduktionshalber mit Cadmiumgries zusammengeschüttelt, wonach man die Lösung um eine vollständige Reduktion zu versichern, durch einen mit Cadmiumgries gefüllten Jones-Reduktor fließen läßt. Die erhaltene Eisen(II)chloridlösung darf mit Kaliumrhodanid nicht die mindeste Färbung geben.

3. Indikatorlösung: a) 0,5%ige Kaliumrhodanidlösung.  
 b) Die frischbereitete 1%ige wäßrige Lösung der handelsüblichen Variaminblau B Base (4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-HCl).

### I. Bestimmung von Chloritionen

Das Redoxpotenzial des Systems  $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$  beträgt beim pH-Wert 4 ungefähr +0,8 Volt. Laut unserer potentiometrischen Meßergebnisse läßt sich eine Chloritionen enthaltende Lösung sogar in diesem pH-Gebiet nicht direkt titrieren. Zur Bestimmung der Chloritionen wurde daher die Vermittlungsfähigkeit der Redoxsysteme Jod/Jodid und Eisen(III)-Eisen(II) herangezogen.

*Stammlösung:* 2,3 g Natriumchlorit wurden abgewogen und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter gelöst. Der Titer dieser Stammlösung wurde jodometrisch bestimmt [12].

#### a) Bestimmung über Jodidionen

Eine 8,5—85 mg Chloritionen enthaltende Lösung wird in einen 200 ml Titrierkolben pipettiert. Nach Zugabe von etwa 1 g Kaliumjodid und 5 ml 2 n Schwefelsäure wird das sich ausscheidende Jod mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung oder 0,1 n Natriumthiosulfatlösung bis schwach gelber Farbe titriert. Anschließend wird die zu titrierende Lösung mit 2—3 Tropfen 1%iger Variaminblaulösung als Indikator und in kleinen Portionen bis Violettwerden der Lösung mit festem Natriumacetat versetzt. Sodann wird bis zur völligen Farblosigkeit tropfenweise titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 1,6864 mg  $\text{ClO}_2^-$ , 2,2612 mg  $\text{NaClO}_2$  und 2,6639 mg  $\text{KClO}_2$  äquivalent.

Es ist zu bemerken, daß bei dieser Methode mit den Chloritionen auch die eventuell anwesenden Hypochloritionen gemessen werden. In diesem Falle kann man das Hypochlorit in Anwesenheit von Lumineszenzindikatoren spezifisch bestimmen [13].

Unsere Meßergebnisse wurden in Tabelle I zusammengefaßt. Bei der Titration von 20 ml etwa 0,1 n Lösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,01$  ml bzw.  $\pm 0,07\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $\pm 0,07\%$ .

#### b) Bestimmung über Eisen(II)-Ionen

10 ml 2 n Salzsäurelösung werden in einen 500 ml Titrierkolben gebracht und unter Einleitung von Kohlendioxydgas mit 80 ml 0,1 n Eisen(II)-chloridlösung und 8,5—85 mg Chloritionen enthaltender Lösung vermengt. Dieses Gemisch wird unter Kohlendioxydstrom bis zum Sieden erhitzt, sodann auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach Einstellung des Kohlendioxydstroms mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. Gegen Ende der Ti-

Tabelle I

Titration von 0,1 n NaClO<sub>2</sub>-Lösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Kaliumjodid

Einwaage 0,1 n NaClO <sub>2</sub> -Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
4,65	4,67	4,66	+ 0,01	+ 0,20
	4,65			
	4,66			
9,27	9,29	9,27	± 0,00	± 0,0
	9,26			
	9,27			
18,43	18,49	18,48	+ 0,05	+ 0,25
	18,49			
	18,45			
27,68	27,66	27,64	- 0,04	- 0,13
	27,63			
	27,63			
45,99	46,03	46,05	+ 0,06	+ 0,12
	46,06			
	46,06			

tration, nach Entfärbung der Lösung wird dieselbe auf 60° C erwärmt, mit 2 ml 0,5 n Kaliumrhodanidlösung als Indikator versetzt und schließlich bis vollständigem Verschwinden der Eisen(III)rhodanidfarbe titriert.

Es ist zu bemerken, daß es sich bei genauen Titrationen empfiehlt die Titration auch mit einer chloritfreien Lösung durchzuführen und den eventuellen Blindwert in Korrektur zu nehmen. Dieser Blindwert war im Laufe unserer Versuche im 0,1 n Maß nie größer als -0,20 ml.

Die Reproduzierbarkeit der Methode läßt sich aus Tabelle II beurteilen. Um die Genauigkeit der Methode zu ermitteln, wurden 6 Parallelbestimmungen durchgeführt. Die daraus errechenbare Standarddeviation ergab sich zu ±0,08 ml bzw. ±0,41%. Die Abweichung vom Sollwert betrug bei der Titration von 20 ml einer etwa 0,1 n Lösung -0,55%.

## 2. Bestimmung von Hypochloritionen

Das Redoxpotential des Redoxsystems Hypochlorit-Chlorid ist pH-abhängig. Obwohl das Redoxpotential mit steigenden pH-Werten abnimmt, beträgt es bei pH 3 noch immer +1,48 Volt. In einer so stark reduzierenden Lösung ist die Ascorbinsäure zu direkten Bestimmungen nicht geeignet. Im Laufe einer direkten potentiometrischen Titration von 0,1 n Natriumhypochloritlösung mit Ascorbinsäuremaßlösung wurde ein etwa 8%iger negativer Fehler beobachtet. Bei Wiederholung dieser Bestimmung auf indirektem Wege, unter Zugabe von Eisen(II)salz wurden schon genaue Ergebnisse erzielt.

Tabelle II

Titration von 0,1 n NaClO<sub>2</sub>-Lösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwäge 0,1 n NaClO <sub>2</sub> -Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
4,66	4,54	4,63	— 0,03	— 0,64
	4,63			
	4,71			
9,29	9,24	9,21	— 0,08	— 0,86
	9,10			
	9,30			
18,47	18,44	18,37	— 0,10	— 0,54
	18,24			
	18,42			
27,68	27,52	27,62	— 0,06	— 0,22
	27,65			
	27,70			
46,12	46,00	45,90	— 0,22	— 0,48
	45,89			
	45,81			

*Stammlösung:* 0,1 n Natriumhypochloritlösung: In 500 ml 1 n Natriumhydroxydlösung wurde unter Eiskühlung Chlorgas geleitet. Nach der jodometrischen Bestimmung des Hypochloritgehaltes der erhaltenen Lösung wurde daraus eine 0,1 n Lösung bereitet, deren Titer ebenfalls jodometrisch kontrolliert wurde.

*Arbeitsvorschrift:* Unter Einleitung von Kohlendioxydstrom werden 80 ml etwa 0,1 n Eisen(II)chloridlösung und 13—130 mg Hypochlorit enthaltende Lösung in einen 500 ml Titrierkolben eingewogen. Die niederschlaghaltige Lösung wird unter beständigem Schütteln des Kolbens bis zum Klarwerden der Lösung mit 1 + 1 Salzsäure versetzt. Der Salzsäureüberschuß wird mit 1 + 1 Ammoniumhydroxydlösung bis Trübung neutralisiert. Sodann werden 10 ml 2 n Salzsäurelösung rasch zugefügt und die erwärmte Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun wird die Einleitung des Kohlendioxydstroms eingestellt und die den Hypochloritionen äquivalente Menge der Eisen(III)-Ionen mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von 2 ml 0,5 n Kaliumrhodanidlösung als Indikator titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 2,5728 mg ClO<sup>-</sup>, 2,6233 mg HClO, und 3,7221 mg NaClO äquivalent.

Es ist zu bemerken, daß der zufolge der Luftoxydation entstandene Blindwert im Falle genauer Bestimmungen durch Titration von hypochloritfreien Lösungen ermittelt wird. Dieser Blindwert entspricht jedoch höchstens einem 0,3 ml Verbrauch an 0,1 n Maßlösung.

Die bezüglichen Titrationsergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt. Bei der Titration von 20 ml einer etwa 0,1 n Natriumhypochloritlösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,04$  ml bzw.  $\pm 0,20\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $+0,05\%$ .

Tabelle III

Titration von 0,1 n NaOCl-Lsg mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n NaOCl-Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
5,07	5,04	5,11	+ 0,04	+ 0,80
	5,17			
	5,11			
10,10	10,05	10,11	+ 0,01	+ 0,10
	10,15			
	10,13			
19,90	19,98	19,94	+ 0,04	+ 0,20
	19,94			
	19,89			
30,09	30,12	30,23	+ 0,14	+ 0,47
	30,34			
	30,22			
50,11	49,51	49,82	- 0,29	- 0,58
	50,02			
	49,93			

Die *Bestimmung des freien Chlors* erfolgt auf ähnlichem Wege. Das zu titrierende, 1,8—18 mg Chlor enthaltende Chlorwasser wird abgewogen und mit 5 ml 2 n Natriumhydroxyd alkalisiert. Die Titration wird sodann, genau wie bei der Bestimmung der Hypochloritionen beschrieben, durchgeführt. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 3,5457 mg Chlor äquivalent. In Tabelle IV sind die Titrationsergebnisse von verschiedenen Chlorwassermengen zusammengestellt. Bei der Titration von 20 ml etwa 0,1 n Lösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,08$  ml bzw.  $\pm 0,33\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $-0,3\%$ .

### 3. Bestimmung von Hypobromitionen

Die Bestimmung der Hypobromitionen erfolgte über die Redoxsysteme Jod-Jodid und Eisen(II)-Eisen(III).

*Stammlösung*: Zur Bereitung einer etwa 0,1 n Natriumhypobromitlösung wurden gesättigtes Bromwasser und 1 n Natriumhydroxyd in einem Verhältnis von 1 : 1 vermengt. Der Titer der erhaltenen Lösung wurde gegen Luminol als Indikator mit 0,1 n Natriumarsenitmaßlösung bestimmt [14].

Tabelle IV

Titration von 0,1 n Chlorwasser mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n Chlorwasser ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
6,16	6,18	6,25	+ 0,09	+ 1,5
	6,30			
	6,26			
10,83	10,80	10,89	+ 0,06	+ 0,55
	10,99			
	10,87			
24,43	24,46	24,37	— 0,06	— 0,24
	24,42			
	24,23			
33,03	32,85	32,80	— 0,23	— 0,70
	32,81			
	32,74			
53,75	53,56	53,54	— 0,21	— 0,39
	53,43			
	53,62			

## a) Bestimmung über Jodidionen

Die zu untersuchende, 24—240 mg Hypobromit enthaltende Lösung wird in einen Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und mit etwa 1 g Kaliumjodid und 15 ml 2 n Salzsäurelösung versetzt. Sodann wird der Kolben zugepfropft, gut umgeschwenkt und 2 Minuten stehen gelassen. Das ausscheidende Jod wird mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung oder 0,1 n Natriumthiosulfatlösung bis schwach gelber Farbe titriert. Danach wird die Lösung mit 2—3 Tropfen 1%iger Variaminblaulösung und wenig Natriumacetat versetzt. Nach Erscheinen der violetten Indikatorfarbe wird die Lösung bis vollständiger Farblosigkeit titriert. 1 ml der Maßlösung ist 4,7958 mg  $\text{BrO}^-$  und 5,9453 mg NaOBr äquivalent.

Unsere diesbezüglichen Titrationsergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt. Bei der Titration von je 20 ml einer etwa 0,1 n Natriumhypobromitlösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,02$  ml bzw.  $\pm 0,11\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug +0,35%.

## b) Bestimmung über Eisen(II)-Ionen

Ein aliquoter Teil der zu bestimmenden Lösung wird in einen Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und mit 20 ml 2 n Salzsäurelösung und 80 ml etwa 0,1 n Eisen(II)chloridlösung versetzt. Der Inhalt des Kolbens wird gründlich zusammengeschüttelt und die entstan-

**Tabelle V**  
 Titration von 0,1 n NaOBr-Lösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung  
 in Anwesenheit von Kaliumjodid

Einwaage 0,1 n NaOBr-Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
4,52	4,54	4,54	+ 0,02	+ 0,44
	4,52			
	4,56			
9,00	9,04	9,02	+ 0,02	+ 0,22
	9,00			
	9,02			
17,90	17,98	17,96	+ 0,06	+ 0,32
	17,93			
	17,97			
26,83	26,89	26,86	+ 0,03	+ 0,11
	26,84			
	26,84			
44,67	44,67	44,70	+ 0,03	+ 0,07
	44,73			
	44,69			

denen, dem Hypobromit äquivalenten Eisen(III)-Ionen werden in Anwesenheit von 1—2 ml Kaliumrhodanid als Indikator mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung sofort titriert.

Um bei genauen Messungen den Blindfehler zu ermitteln, empfiehlt es sich auch einen Blindversuch ohne Hypobromit durchzuführen. Der Maßlösungsverbrauch des Blindversuches wird vom Resultat der Titration subtrahiert. Im Laufe unserer Versuche überstieg jedoch dieser Blindwert im 0,1 n Maß nie einen Maßlösungsverbrauch von der Größe von 0,1 ml.

Tabelle VI zeigt die Titrationsergebnisse von verschiedenen Natriumhypobromitmengen. Bei der Titration von 20 ml einer etwa 0,1 n Stammlösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,03$  ml bzw.  $\pm 0,15\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $-0,35\%$ .

#### 4. Brombestimmung in Bromwasser

Die direkte Bestimmung des Bromgehaltes von Bromwasser ist wegen der hohen Bromtension der Lösung mit befriedigender Genauigkeit nicht durchführbar. Bei dem indirekten Bestimmungsverfahren wird dieser Fehler beseitigt.

*Stammlösung*: 500 ml gesättigtes Bromwasser wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter verdünnt. Der Titer dieser Lösung wurde jodometrisch bestimmt.

Tabelle VI

Titration von 0,1 n NaOBr-Lösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n NaOBr-Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
4,94	4,90	4,91	— 0,03	— 0,60
	4,94			
	4,90			
9,86	9,82	9,82	— 0,04	— 0,41
	9,85			
	9,78			
19,59	19,50	19,53	— 0,06	— 0,30
	19,55			
	19,53			
29,36	29,19	29,25	— 0,11	— 0,37
	29,26			
	29,31			
48,90	48,91	48,83	— 0,07	— 0,14
	48,75			
	48,83			

*Arbeitsvorschrift*: 80 ml etwa 0,1 n Eisen(II)chloridlösung und 10 ml 2 n Salzsäurelösung werden in einen 500 ml Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht. Nach Zugabe der zu bestimmenden 20 bis 200 mg Brom erhaltenden Lösung wird der Kolben zugespitzt und sein Inhalt gründlich zusammengeschüttelt. Sodann werden die dem Brom äquivalenten Eisen(III)-Ionen in Anwesenheit von 1—2 ml Kaliumrhodanid als Indikator mit 0,1 n Ascorbinsäure titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 7,9916 mg Brom äquivalent.

Aus den Angaben der Tabelle VII läßt sich die Reproduzierbarkeit unserer Methode beurteilen. Bei der Titration von 20 ml etwa 0,1 n Bromwasser ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,06$  ml bzw.  $\pm 0,32\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $-0,45\%$ .

### 5. Wasserstoffperoxybestimmung

Das Wasserstoffperoxyd wirkt zufolge seines hohen Standardredoxpotentials ( $E_0 = +1,77$  Volt) auf Ascorbinsäure stark oxydierend ein. Da aber der Reaktionsverlauf zwischen Wasserstoffperoxyd und Ascorbinsäure langsam und nicht eindeutig ist, konnte man dem Vorgang mit potentiometrischer Titration nicht folgen. Wir arbeiteten daher eine indirekte Methode auch zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds aus.

Tabelle VII

Titration von 0,1 n Bromwasser mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n Bromwasser ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
4,57	4,43	4,41	— 0,16	— 3,5
	4,32			
	4,48			
9,14	8,94	9,05	— 0,09	— 0,99
	9,17			
	9,04			
18,27	18,13	18,16	— 0,11	— 0,60
	18,10			
	18,25			
27,41	26,68	26,93	— 0,48	— 1,7
	27,14			
	26,96			
45,68	44,99	44,56	— 1,12	— 2,5
	44,08			
	44,60			

*Stammlösung* : 10 ml des handelsüblichen 30%igen Wasserstoffperoxyds wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter verdünnt. Der Titer der erhaltenen Lösung wurde permanganometrisch bestimmt.

*Arbeitsvorschrift* : Die zu bestimmende etwa 8—80 mg Wasserstoffperoxyd enthaltende Lösung wird in einen 200 ml Titrierkolben gebracht und mit 20 ml 2 n Salzsäurelösung und überschüssiger, etwa 0,1 n Eisen(II)-chloridlösung versetzt. Die entstandenen Eisen(III)-Ionen werden in Anwesenheit von 1 ml Kaliumrhodanid als Indikator mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 1,7008 mg  $H_2O_2$  und 3,8991 mg  $Na_2O_2$  äquivalent.

Die Titrationsergebnisse von verschiedenen Wasserstoffperoxydmengen wurden in Tabelle VIII zusammengefaßt. Bei der Titration von 20 ml etwa 0,1 n Wasserstoffperoxydlösung ergab sich die Standarddeviation aus 12 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,02$  ml bzw.  $\pm 0,09\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $+0,04\%$ .

## 6. Bestimmung von Peroxydisulfationen

Die Peroxydisulfationen oxydieren in sauren, katalysatorenfreien Lösungen nur langsam. Um die Reaktion zwischen Peroxydisulfat- und Jodidionen zu beschleunigen wurde das System Eisen(II)-Eisen(III) zu jodometrischen Titrationen teils als vermittelndes Redoxsystem, teils als Katalysator schon seit langer Zeit angewandt. Wir arbeiteten die ascorbino-

Tabelle VIII

Titration von 0,1 n Wasserstoffperoxydlösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n $H_2O_2$ -Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
6,24	6,28	6,30	+ 0,06	+ 0,96
	6,28			
	6,34			
12,41	12,42	12,39	— 0,02	— 0,16
	12,35			
	12,40			
24,96	24,97	24,95	— 0,01	— 0,04
	24,92			
	24,95			
37,44	37,41	37,40	— 0,04	— 0,10
	37,40			
	37,40			
62,45	62,54	62,54	+ 0,09	+ 0,14
	62,57			
	62,52			

metrische Bestimmungsmethode der Peroxydisulfationen der indirekten Titration des Wasserstoffperoxyds ähnlich aus. Während aber zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds überschüssiges Eisen(II)chlorid erforderlich ist, genügt in vorliegendem Falle weniger Eisen(II)chlorid als die äquivalente Menge.

*Stammlösung*: 13,5 g umkristallisiertes anal. reines Kaliumperoxydisulfat wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter gelöst. Der Titer unserer Stammlösung wurde jodometrisch bestimmt.

*Arbeitsverfahren*: 60 bis 600 mg des zu untersuchenden Kaliumperoxydisulfats werden in einen 200 ml Titrierkolben eingewogen, in etwa 50 ml Wasser aufgelöst und sodann mit 20 ml etwa 0,1 n Eisen(II)chloridlösung versetzt. Die entstandenen Eisen(III)-Ionen werden in Anwesenheit von 1 ml Kaliumrhodanid als Indikator mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 13,52 mg  $K_2S_2O_8$ , 11,41 mg  $(NH_4)_2S_2O_8$  und 11,91 mg  $Na_2S_2O_8$  äquivalent.

Tabelle IX zeigt die Titrationsergebnisse von verschiedenen Kaliumperoxydisulfatmengen. In Tabelle X wurden dagegen die ascorbinometrischen und jodometrischen Bestimmungsergebnisse verschiedener Peroxydisulfaten zusammengefaßt.

Bei der Titration von 20 ml etwa 0,1 n Kaliumperoxydisulfatlösung ergab sich die Standarddeviation aus 12 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,02$  ml bzw.  $\pm 0,09\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $-0,05\%$ .

Tabelle IX

Titration von 0,1 n Kaliumperoxydisulfatlösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n $K_2S_2O_8$ -Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
5,00	5,00	4,99	— 0,01	— 0,20
	4,98			
	4,98			
9,96	9,95	9,95	— 0,01	— 0,10
	9,96			
	9,93			
20,00	20,00	20,00	± 0,0	± 0,0
	20,00			
	20,00			
30,00	29,98	29,99	— 0,01	— 0,03
	29,99			
	30,00			
50,04	50,00	50,04	± 0,0	± 0,0
	50,03			
	50,10			

Tabelle X

Bestimmung von verschiedenen Peroxydisulfaten

Das Prüfgut	Einwaage g	Verbrauch an 0,1 n Maßlösung ml		Peroxydisulfat gefunden			
		Ascorbin- säure-Lsg	$Na_2S_2O_3$ -Lsg	g		%	
				ascorbino- metrisch	jodo- metrisch	ascorbino- metrisch	jodo- metrisch
$(NH_4)_2S_2O_8$	1,5009	25,57	25,62	1,4555	1,4616	97,0	97,4
	1,2355	21,11	21,12	1,2050	1,2050	97,5	97,5
	1,7559	29,88	29,88	1,7047	1,7047	97,1	97,1
$K_2S_2O_8$	1,3840	19,32	19,31	1,3060	1,3056	94,4	94,3
	1,7050	23,91	23,89	1,6163	1,6150	94,8	94,7
	1,0454	14,68	14,66	0,9924	0,9904	94,9	94,7
$Na_2S_2O_8$	1,2680	20,64	20,62	1,2291	1,2280	96,9	96,8
	1,3441	21,92	21,94	1,3054	1,3068	97,1	97,2
	1,0491	17,09	17,06	1,0175	1,0166	97,0	96,9

### 7. Bestimmung von Permanganationen

Da die Bestimmungen in salzsaurer Lösung ausgeführt wurden, beseitigten wir die auf die Salzsäure ausgeübte und von Eisen(II)-Ionen katalysierte oxydierende Wirkung der Permanganationen durch Zugabe von Mangan(II)salzlösung.

Stammlösung : 0,1 n Kaliumpermanganatlösung.

*Arbeitsvorschrift*: 5 bis 50 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung werden in einen 500 ml Titrierkolben pipettiert und mit 80 ml etwa 0,1 n Eisen(II)-chloridlösung und 20 ml 10% Mangan(II)chlorid enthaltender 2 n Salzsäurelösung versetzt. Die mit dem Permanganat in äquivalenter Menge entstandenen Eisen(III)-Ionen werden in Anwesenheit von 1 ml Kaliumrhodanid als Indikator mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung ist 3,1609 mg Kaliumpermanganat äquivalent. Die Titrationsergebnisse von verschiedenen Mengen 0,1 n Kaliumpermanganatlösungen wurden in Tab. XI zusammengefaßt.

Tabelle XI

Titration von 0,1 n Kaliumpermanganatlösung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n $\text{KMnO}_4$ -Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
5,27	5,23	5,25	— 0,02	— 0,38
	5,27			
	5,26			
10,51	10,45	10,47	— 0,04	— 0,38
	10,47			
	10,49			
20,88	20,93	20,90	+ 0,02	+ 0,10
	20,89			
	20,88			
31,35	31,31	31,30	— 0,05	— 0,16
	31,27			
	31,32			
52,16	52,17	52,21	+ 0,05	+ 0,10
	52,22			
	52,23			

Bei der Titration von 20 ml 0,1 n Stammlösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,02$  ml bzw.  $\pm 0,11\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $+0,05\%$ .

### 8. Bestimmung von Dichromationen

Als *Stammlösung* diente eine durch genaue Einwaage bereitete 0,1 n Kaliumdichromatlösung.

*Arbeitsvorschrift*: Ein aliquoter Teil der Stammlösung wird in einen 200 ml Titrierkolben pipettiert und mit 10 ml 2 n Salzsäurelösung versetzt. Um die Luftoxydation zu beseitigen werden einige Marmorstückchen in den Kolben gestreut, wonach der Lösung überschüssige, etwa 0,1 n Eisen(II)-

chloridlösung zugefügt wird. Die entstandenen Eisen(III)-Ionen werden in Anwesenheit von 1 ml Kaliumrhodanid als Indikator mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäure ist 4,9037 mg  $K_2Cr_2O_7$  äquivalent.

Die Reproduzierbarkeit der Methode ist aus Tabelle XII ersichtlich. Bei der Titration von 20 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung ergab sich die Standarddeviation aus 6 Parallelbestimmungen zu  $\pm 0,02$  ml bzw.  $\pm 0,14\%$ . Die Abweichung vom Sollwert betrug  $\pm 0,0\%$ .

Tabelle XII

Titration von 0,1 n  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Anwesenheit von Eisen(II)salz

Einwaage 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ -Lsg ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäure-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung	
			ml	%
5,05	5,02	5,04	— 0,01	— 0,20
	5,04			
	5,05			
10,06	10,09	10,08	+ 0,02	— 0,20
	10,09			
	10,07			
20,00	19,96	19,98	— 0,02	— 0,10
	20,01			
	19,98			
30,03	30,03	30,03	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$
	30,02			
	30,05			
49,96	49,99	49,97	+ 0,01	+ 0,02
	49,98			
	49,95			

### 9. Potentiometrische Nitritbestimmung

Das Standardredoxpotential des Systems  $HNO_2-NO$  ( $E_0 = + 0,99$  Volt) ermöglicht die direkte reduktometrische Bestimmung der Nitritionen. Da Nitrite in saurem Medium sich im beträchtlichen Maße zersetzen, wurde die Titration um eine genaue Bestimmung zu erzielen, verkehrt durchgeführt. Die 0,1 n Ascorbinsäurelösung wurde mit einer etwa 0,1 n Kalium- oder Natriumnitritlösung unter Anwendung einer glatten Platin-Indikatorelektrode und einer gesättigten Kalomel-Bezugselektrode potentiometrisch titriert. Ähnlich bestimmte auch Romon [15] die Nitritionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung.

Die Titrationsen wurden anfangs bei Luft ausgeführt, wobei man vom pH abhängig kleinere oder größere Abweichungen vom theoretischen Wert beobachtete. Wurde aber die zu titrierende Lösung durch Einleitung von Kohlendioxydgas luftfrei gemacht und ihr pH auf 4 eingestellt, so konnte

man im Äquivalenzpunkt einen kleinen, aber ausgesprochenen Potential-sprung beobachten.

*Stammlösung*: 3,5 g Natriumnitrit oder 4,3 g Kaliumnitrit wurden in destilliertem Wasser auf 1 Liter gelöst. Der Titer dieser Lösung wurde permanganometrisch bestimmt.

*Arbeitsvorschrift*: Eine bekannte Menge von 0,1 n Ascorbinsäurelösung von bekanntem Wirkungswert wird in ein 300 ml Becherglas pipettiert und mit 20 ml Essigsäure-Acetatpufferlösung von pH 4 versetzt. Danach wird 10 Minuten lang Kohlendioxydgas in die Lösung geführt, welches vorangehend durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet wurde. Die Ascorbinsäure wird sodann mit einer etwa 0,1 n Nitritlösung titriert. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden wird mit Hilfe eines Elektronenröhrenvoltmeters gemessen. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäure ist 2,300 mg  $\text{NO}_2^-$ , 3,4502 mg  $\text{NaNO}_2$  und 4,2552 mg  $\text{KNO}_2$  äquivalent.

Die direkte ascorbinometrische Titration in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator konnte nicht durchgeführt werden, da die Indikatorlösung vom ersten Tropfen der Nitritlösung blau wurde. Die indirekte jodometrische Bestimmung der Nitritionen wurde schon früher ausgearbeitet [9]. Eisen(II)salz eignet sich als Mediator nicht, da es die dunkelbraune Verfärbung der Nitritionen enthaltenden Lösung, unter Bildung von Eisen(II)nitrososalz, verursacht.

### Zusammenfassung

Die indirekte ascorbinometrische Titration von starken Oxydationsmitteln wie  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  und  $\text{MnO}_4^-$  läßt sich durch Eisen(II)salz einfach durchführen. Das mit dem Oxydationsmittel in äquivalenter Menge entstandene Eisen(III)salz wird mit Ascorbinsäurelösung gegen Kaliumrhodanid als Indikator titriert.  $\text{NO}_2^-$ -Ionen lassen sich mit Ascorbinsäurelösung in einer verkehrten Titration potentiometrisch bestimmen.

### Literatur

1. ERDEY, L.—BODOR, E.: Magy. Kém. Folyóirat **56**, 277 (1950). — Anal. Chem. **24**, 418 (1952).
2. ERDEY, L.—BODOR, E.: Magyar Kém. Folyóirat **57**, 78 (1951). — Z. f. anal. Chem. **133**, 265 (1951).
3. ERDEY, L.—BODOR, E.—BUZÁS, I.: Magy. Kém. Folyóirat **57**, 234 (1951). — Z. f. anal. Chem. **134**, 22 (1951).
4. ERDEY, L.—BODOR, E.—BUZÁS, I.: Magy. Kém. Folyóirat **58**, 129 (1952). — Z. f. anal. Chem. **134**, 112 (1951).
5. ERDEY, L.—BUZÁS, I.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **4**, 223 (1954). — Acta Chim. Hung. **4**, 195 (1954).
6. ERDEY, L.—BODOR, E.—BUZÁS, I.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **6**, 89 (1955). — Acta Chim. Hung. **7**, 277 (1955).
7. ERDEY, L.—BUZÁS, I.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **6**, 395 (1955). — Acta Chim. Hung. **8**, 263 (1955).
8. ERDEY, L.—SVEHLA, GY.: Z. f. anal. Chem. **150**, 407 (1956).

9. ERDEY, L.—BODOR, E.—PÁPAY, M.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 4, 365 (1954). — Acta Chim. Hung. 5, 235 (1955).
10. ERDEY, L.—BUZÁS, I.—BODOR, E.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 6, 97 (1955). — Acta Chim. Hung. 7, 287 (1955).
11. ERDEY, L.—BODOR, E.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 3, 15 (1953). — Z. f. anal. Chem. 137, 410 (1953).
12. CARLSON, B.—GELHAAR MANSTO, J.: Z. f. anal. Chem. 61, 287 (1922).
13. ERDEY, L.—BUZÁS, I.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 5, 321 (1954). — Acta Chim. Hung. 6, 123 (1955).
14. ERDEY, L.—BUZÁS, I.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 5, 293 (1954). — Acta Chim. Hung. 6, 93 (1955).
15. ROMON, J. V.: Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. 28, 1045 (1930).

Prof. L. ERDEY }  
I. BUZÁS } Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn  
K. VÍGH }