

standenen Schaum aus Überchlorsäure und Wasserstoff waren reichlich unzersetzte Teilchen des Stahls suspendiert. Durch Erwärmen des Schaumes wurde Überchlorsäure verdampft und die bei Gegenwart von katalytisch wirkenden Substanzen ausreichende Entzündungstemperatur erreicht¹⁰⁾. Gleichzeitig mit der Erklärung ist der Weg gezeigt, Explosionen dieser Art zu vermeiden. Die Bildung des explosiven Gemisches Wasserstoff-Überchlorsäuredampf

läßt sich leicht verhindern durch Zugabe von etwas Wasser¹¹⁾ beim Auflösen eines Stahls in Überchlorsäure. Alle Stähle lösen sich leicht in wäßriger Überchlorsäure auf, wenn der Siedepunkt auf 150—160° gestiegen ist. Gefährliche Überchlorsäuredampfmengen entweichen bei dieser Temperatur noch nicht.

Herrn Prof. Dr. R. Höltje, Freiberg i. Sa., in dessen Institut ich die Versuche ausführen durfte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus. [A. 55.]

¹⁰⁾ Dem Umstand, daß nur ein kleiner Teil des Kolbenhalses von einer Seite her erwärmt war, ist es zu verdanken, daß die Explosion verhältnismäßig ungefährlich verlief.

¹¹⁾ Auch Salz- oder Salpetersäure, wie es bereits in vielen Lösungsvorschriften vorgesehen ist.

Maßanalytische Bestimmungen mittels Sulfocarbamid

2. Die titrimetrische Bestimmung von Braunstein, Bleidioxyd und Perverbindungen

Von Dozent Dr. C. MAHR und Dr. HERTHA OHLE

Chem. Institut der T. H. Karlsruhe

Eingeg. 18. Juli 1939

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde die Bestimmung des Chromates mit Sulfocarbamid (SCA) vorgeschlagen. Da nun SCA selbst durch Titration mittels Bromat-Bromid in einfacher Weise bestimmt werden kann²⁾, so ist es möglich, eine Reihe von Oxydationsmitteln in der Weise zu bestimmen, daß man sie auf Sulfocarbamid einwirken läßt und dessen Überschuß mit Bromat-Bromid zurückmißt. Diese Arbeitsweise erwies sich als gut geeignet für die Bestimmung von Braunstein, Bleidioxyd, Persulfat, Wasserstoffperoxyd, Perborat, Percarbonat und Bariumperoxyd. Der Vorteil des neuen Verfahrens liegt in der Anwendung titerbeständiger und durch Einwiegen herstellbarer Lösungen und, vor allem bei der Braunstein-, Bleidioxyd- und Persulfatbestimmung, darin, daß Sulfocarbamidlösungen auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad beständig sind, während bei der Anwendung von Oxalsäure bekanntlich Schwierigkeiten auftreten können.

Für die Bestimmungen wurden verwendet:

^{2/10} Sulfocarbamidlösung: 7,612 g Schwefelkohlstoff „Kahlbaum, reinst, zur Mikroanalyse“ gelöst zum Liter, in brauner Flasche aufbewahrt.

^{2/10} Bromid-Bromat-Lösung: 2,784 g Kaliumbromat und 15 g Kaliumbromid gelöst zum Liter.

Um den störenden Einfluß von Eisen(III)-salzen aufzuheben, muß bei Anwesenheit von Eisen zu allen Titrationen Phosphorsäure hinzugefügt werden.

Arbeitsvorschrift.

Zur Braunsteinbestimmung versetzt man ein Gemisch von 25 cm³ Schwefelsäure 1:1, 5 cm³ sirupöser Phosphorsäure und 5 cm³ 1%iger Kaliumjodidlösung mit etwa 20—25 cm³ der ^{2/10} SCA-Lösung und füllt auf 75 cm³ auf. Dann wird eine genau abgewogene Menge (rd. 70—80 mg) des gut gepulverten Braunsteins zugegeben und diese unter gelegentlichem Umschwenken durch 10—15 min langes Erhitzen auf dem schwach siedenden Wasserbad zur Lösung gebracht. Dabei soll die Temperatur der Lösung etwa 70° betragen. Wenn alle Substanz in Lösung gegangen ist und nur noch helle Gangart zurückblieb, wird auf 35° abgekühlt, mit etwas Stärkelösung versetzt und unter gutem Umschwenken mit ^{2/10} Bromid-Bromat-Lösung bis zur deutlichen Blaufärbung titriert. Nun wird mit etwa 35° warmem Wasser auf rd. 250—300 cm³ verdünnt und die dadurch wieder farblos gewordene Lösung tropfenweise bis zum endgültigen Umschlag nach Blau ausstitriert. Der Unterschied zwischen der ursprünglich zugesetzten Menge SCA-Lösung und der zurücktitrierten ergibt den Oxydationswert des Braunsteins. Wenn die Volumenverhältnisse bei der Titration einigermaßen eingehalten werden, ergibt die Arbeitsweise sehr befriedigende und recht gleichmäßige Ergebnisse, wie die angeführten Beleganalysen zeigen:

Braunstein	mit SCA bestimmt	% Vn O ₂ auf andere Weise bestimmt
1	88,6 ; 88,5	88,6
2	88,07 ; 88,18	88,3
3	72,26 ; 72,19	72,3
4	86,41 ; 86,50	86,4
5	73,9 ; 73,5 ; 73,0 ; 73,7	73,6

Die Bestimmung des PbO₂-Gehaltes im Bleidioxyd geschieht grundsätzlich in der gleichen Weise, jedoch muß man die Schwefelsäure durch Überchlorsäure ersetzen, um das Ausfallen von Bleisulfat zu verhindern. Man mischt also 15—20 cm³ 60%ige Überchlorsäure, 5 cm³ 1%ige Kaliumjodidlösung und 20—25 cm³ SCA-Lösung, füllt wieder auf rd. 75 cm³ auf, setzt die abgewogene Bleidioxydmenge hinzu, erwärmt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung und titriert die auf 35° abgekühlte Lösung in der beim Braunstein beschriebenen Weise mit Bromid-Bromat zurück.

Die jodometrische Bestimmung des Bleidioxyds nach der von G. Topf modifizierten Diehl'schen Methode³⁾ ergab 96,8% PbO₂ in unserem Präparat. Mit SCA wurden erhalten: 97,1%, 96,9%, 96,6%, 96,9%.

Zur Bestimmung der Perverbindungen wird ebenfalls wieder ein Gemisch aus 25—30 cm³ Schwefelsäure 1:1, 5 cm³ 1%iger Kaliumjodidlösung und 25 cm³ SCA-Lösung benutzt. Dieses Gemisch wird auf rd. 75 cm³ aufgefüllt und bei der Bestimmung des Wasserstoffperoxyds bei Zimmertemperatur tropfenweise und unter Umschwenken mit der Lösung versetzt, während man festes Perborat und Percarbonat in abgewogener Menge in die auf 35° erwärmte Mischung einträgt. Persulfat läßt man 15 min lang auf dem Wasserbad bei rd. 70° auf die Mischung einwirken und kühlt dann ab. In allen diesen Fällen wird die dann auf 35° gebrachte Lösung in der schon beschriebenen Weise mit Bromid-Bromat titriert. Bei der Bestimmung des Bariumperoxyds benutzt man zur Auflösung eine kalte Mischung von 5 cm³ konz. Salzsäure, 5 cm³ 1%iger Kaliumjodidlösung, SCA-Lösung und Wasser bis 75 cm³, in die man das feste BaO₂ einträgt. Nach dem Auflösen erwärmt man auf 35°, setzt noch 15 cm³ Schwefelsäure hinzu (das ausfallende Bariumsulfat stört nicht) und titriert wie üblich zurück.

Mit den beschriebenen Verfahren wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Bariumperoxyd:	
Bestimmung mit KMnO ₄ :	84,28%, 84,30%.
Bestimmung mit SOA:	84,21%, 84,37%, 84,35%.
Kaliumpersulfat (zur Analyse):	
Bestimmt nach R. Kempf ⁴⁾ :	100,09%, 100,18%.
Mit SCA bestimmt:	100,10%, 100,20%, 100,18%.
Wasserstoffperoxyd:	
10 cm ³ Lösung 1 verbrauchen:	17,36 cm ³ ^{2/10} KMnO ₄ ; 17,34 cm ³ ^{2/10} SCA.
10 cm ³ Lösung 2 verbrauchen:	16,59, 16,60, 16,59 cm ³ ^{2/10} KMnO ₄ , 16,59, 16,62, 16,56 cm ³ ^{2/10} SCA.
Percarbonat:	
% Wirksamer Sauerstoff: Mit KMnO ₄ :	13,68%, mit SCA 13,60, 13,72, 13,66%.
Percarbonat, dargestellt nach S. Tanatar ⁵⁾ :	
% Wirksamer Sauerstoff: Mit KMnO ₄ :	10,19, 10,23%.
Mit SOA:	10,18, 10,25%.

[A. 62.]

¹⁾ Diese Ztschr. 52, 238 [1939].

²⁾ C. Mahr, Z. analyt. Chem. 117, 91 [1939].

³⁾ Ebenda 26, 296 [1887].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3963 [1905].

⁵⁾ Z. physik. Chem. 26, 132 [1898].