

Bestimmung durch die katalytische Wirksamkeit des J'-Ions.

Gegenüber Wasserstoffperoxyd. Der Zerfall von H_2O_2 wird durch J' katalysiert; die Menge des gebildeten Sauerstoffs ist der J'-Konz. proportional, G. BREDIG, J. H. WALTON (*Z. Elektroch.* 9 [1903] 114; *Z. phys. Ch.* 47 [1904] 185).

Gegenüber Permanganat. Die Geschwindigkeit der Entfärbung einer Permanganatlsg. durch Oxalsäure wird durch J'-Ionen katalytisch beschleunigt; die beschleunigende Wrkg. ist der J'-Konz. proportional; es können 0.415 γ bis 33.2 γ J' bestimmt werden; die Best. ist empfindlicher als die Jodstärke-Rk., M. BOBTELSKY, D. KAPLAN (*Z. anorg. Ch.* 172 [1928] 196).

Gegenüber Thiosulfat und Nitrit. Die Oxydation von Thiosulfat durch Nitrit zu Tetrathionat findet nur in Ggw. von J' unter gleichzeitiger Bildg. von J_2 statt; bei einem Nitrit-Überschuß über Thiosulfat in saurer Lsg. ist die Zeit, die bis zum Auftreten der Jodstärke-Rk. verstreicht, der J'-Konz. proportional, H. BAINES (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* 49 [1930] 481).

Bestimmung unter Oxydation.**Oxydation zu freiem Jod.**

Oxydationsmittel und Oxydationsvorgang. Zur Oxydation des Jodids zu freiem Jod zwecks nachfolgender Best. desselben werden folgende Oxydationsmittel angewendet:

Oxydationsmittel	Literatur	Oxydationsmittel	Literatur
H_2O_2 + Säure	6) 23) 27)	PbO_2 + Essigsäure	8)
Rotes, rauchendes HNO_3	19) 24)	K_2CrO_4 oder CrO_3 + Säure	5) 22)
Nitrit + Säure	2)	$K_2Cr_2O_7$ (neutrale Lsg.)	7)
Jodat + Säure	1a) 14a) 17) 21) 26)	$K_2Cr_2O_7$ + Säure	9) 13) 29)
$(NH_4)_2S_2O_8$ + Säure	10) 11)	Natriumparawolframat ($Na_{10}W_{12}O_{41}$)	18)
Tellursäure + verd. H_2SO_4	20)	MnO_2 oder $KMnO_4$ + Säure	8) 12) 15) 16) 25)
KH_2AsO_4 + Säure	9)	$FeCl_3$ (neutrale Lsg.)	3) 21)
BaO_2 + Essigsäure	4)	$FeCl_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ + Säure	11) 28) 30)
$TlCl_3$	14)	$CuSO_4$ + Säure	1)

Literatur:

- 1) L. V. BABO, G. MEISZNER (*J. pr. Ch.* 74 [1858] 121).
 1a) ROGER (*J. Pharm. Chim.* [3] 37 [1860] 410).
 2) C. R. FRESENIUS (*Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 5. Aufl., Braunschweig 1864, S. 541).
 3) L. A. BUCHNER (*Repert. Pharm. Buchner* [2] 15 [1866] 560; *Z. anal. Ch.* 6 [1867] 117).
 4) A. CAVAZZI (*Gazz.* 12 [1882] 559).
 5) L. CRISMER (*Ber.* 17 [1884] 642).
 6) E. H. COOK (*J. chem. Soc.* 47 [1885] 471).
 7) M. DECHAN (*Bl. Soc. chim.* [2] 50 [1888] 342; *J. chem. Soc.* 49 [1886] 682).
 8) G. VORTMANN (*Monatsh.* 3 [1892] 510).
 9) C. FRIEDHEIM, R. J. MEYER (*Z. anorg. Ch.* 1 [1892] 407), F. A. GOOCH, P. E. BROWNING (*Am. J. Sci.* [3] 39 [1890] 188).
 10) R. ENGEL (*C. r.* 118 [1894] 1265).
 11) GORGES (*J. Pharm. Chim.* [6] 3 [1896] 228).
 12) F. CROTOGINO (*Z. anorg. Ch.* 24 [1900] 231).
 13) TH. S. BARRIE (*Pharm. J.* [4] 11 [1900] 58).
 14) V. THOMAS (*C. r.* 134 [1902] 1141).
 14a) E. RICHARD (*J. Pharm. Chim.* [6] 16 [1902] 207).
 15) W. C. BRAY, G. M. J. MAC KAY (*J. Am. Soc.* 32 [1910] 1193).
 16) E. RUPP, M. HORN (*Arch. Pharm.* 244 [1906] 405; *Z. anal. Ch.* 50 [1911] 302).
 17) E. MÜLLER, G. WEGELIN (*Z. anal. Ch.* 53 [1913] 20).
 18) S. B. KUZIRIAN (*Am. J. Sci.* [4] 36 [1913] 302; *Z. anorg. Ch.* 84 [1913] 320).
 19) J. T. GROLL, N. KEULEMANS (*Pharm. Weekbl.* 51 [1914] 267).
 20) H. I. COLE (*Am. J. Sci.* [4] 38 [1914] 265).
 21) I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 56 [1919] 1029; *Z. anal. Ch.* 60 [1921] 403, 405).
 22) P. GODFRIN (*J. Pharm. Chim.* [7] 19 [1919] 445).
 23) J. KUNZ laut P. FLEISSIG (*Schweiz. Apoth. Ztg.* 60 [1922] 591).
 24) (anonym in *Chem. Trade J.* 76 [1925] 39).

- 25) E. RUPP (*Apoth. Ztg.* **42** [1927] 317).
 26) P. PUTZEYS (*Ann. Soc. Sci. Bruxelles B* **47** [1927] 159).
 27) P. PETRESCU (*Soc. Română Bl.* **10** [1928] 26; *Petroleum* **24** [1928] 945).
 28) R. HOFMANN (*Pharm. Centralhalle* **71** [1930] 18).
 29) A. NEUMANN (*Pharm. Ztg.* **75** [1930] 532).
 30) S. GORBATSCHEW, I. KASSATKINA (*J. ang. Ch.* [russ.] **3** [1930] 623; *Z. anorg. Ch.* **191** [1930] 104).

Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bildet sich in essig- oder phosphorsaurer Lsg. nur freies Jod; Br' oder Cl' stören hierbei nicht, E. H. COOK (l. c.), P. JANNASCH, F. ZIMMERMANN (*Ber.* **39** [1906] 196), P. JANNASCH (*J. pr. Ch.* [2] **78** [1908] 28), E. WINTERSTEIN, E. HERZFELD (*Z. physiol. Ch.* **63** [1909] 49); in schwefelsaurer Lsg. wird jedoch auch Brom frei, P. JANNASCH (*Ber.* **39** [1906] 3655); auch in schwach salzsaurer Lsg. soll sich nur freies Jod und kein Jodat oder freies Brom bilden, P. PETRESCU (l. c.); vgl. jedoch unter dem chem. Verh. „Gegen Wasserstoffperoxyd“ S. 181.

Bei der Oxydation mit Nitrit und Säure stören Br' und Cl' nicht, H. FRESenius (l. c.), E. MORIDE (*C. r.* **35** [1852] 789, **62** [1866] 1002; *J. pr. Ch.* **58** [1853] 317), P. JANNASCH, K. ASCHOFF (*Z. anorg. Ch.* **1** [1892] 144), I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **58** [1921] 1568). — L. W. WINKLER (*Z. ang. Ch.* **29** [1916] 451) empfiehlt bei Ggw. größerer Mengen Br' Zusatz von FeSO₄ bei der Oxydation.

Bei der Oxydation mit Jodat darf das p_H der Lsg. nicht zu niedrig sein, damit die Rk. hinreichend schnell verläuft; in Ggw. von Br' ist ein zu hohes p_H zu vermeiden, da sonst auch Br₂ frei wird; in Ggw. von Br' wird infolgedessen zweckmäßig mit Bor-, Essig- oder Benzoesäure angesäuert; Cl' stört nicht; vgl. H. BAUBIGNY, P. RIVALS (*C. r.* **137** [1903] 650), H. DITZ, B. M. MARGOSCHES (*Ch. Ztg.* **28** [1904] 1191), I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **56** [1919] 1029; *Z. anal. Ch.* **60** [1921] 405), H. DITZ (*Z. anorg. Ch.* **194** [1930] 147), P. PUTZEYS (l. c.); es darf in Ggw. von Br' nur in der Kälte gearbeitet werden, H. DITZ (l. c.). Da das ausfallende J₂ auch J'-Ionen adsorbieren kann, so ist es günstiger, vor der Oxydation Benzol zuzusetzen, um so das gebildete J₂ sofort in Lsg. zu bringen und damit die Adsorption zu verhindern, E. MÜLLER, G. WEGELIN (l. c.).

Die Oxydation mit Persulfat muß in der Kälte erfolgen, da sich in der Wärme teilweise HJO₃ bildet; Cl' und Br' stören nicht, R. ENGEL (l. c.).

Kaliumarsenat und Säure greifen Cl' und Br' gleichfalls nicht an, C. FRIEDHEIM, R. J. MEYER (*Z. anorg. Ch.* **1** [1892] 407); s. auch F. A. GOOCH, P. E. BROWNING (*Am. J. Sci.* [3] **39** [1890] 188).

Bei der Oxydation mit Dichromat kann 1 mg J' neben der äquivalenten Menge Br' und 40mal so viel Cl', in verdünnteren J'-Lsgg. bei Ggw. noch größerer Mengen Br' und Cl' bestimmt werden; vgl. E. DONATH (*Z. anal. Ch.* **19** [1880] 19), TH. S. BARRIE (l. c.), N. SASAKI (*Z. anorg. Ch.* **139** [1924] 394; *Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto Univ.* A **9** [1925/1926] 29; C. **1926** I 1600); vgl. jedoch C. FRIEDHEIM, R. J. MEYER (l. c.), L. L. DE KONINCK (*Bl. Assoc. Belge* **17** [1903] 157).

Bleioxyd und Essigsäure machen neben Jod auch Brom frei, G. VORTMANN (*Z. anal. Ch.* **22** [1883] 565), R. HOFMANN (*Pharm. Centralhalle* **71** [1930] 18).

Bei allmählichem Zusatz von Permanganat soll Jodid in saurer Lsg. ohne Jodatbildg. quantitativ zu freiem Jod oxydiert werden, E. RUPP, M. HORN (l. c.), E. RUPP (*Ch. Ztg.* **49** [1925] 83; *Apoth. Ztg.* **42** [1927] 317). Übereinstimmende Werte werden nur dann erhalten, wenn sorgfältig jeder Permanganatüberschuß vermieden wird, da sonst Jodatbildg. erfolgt, W. C. BRAY, G. M. J. MACKAY (l. c.), F. v. BRUCHHAUSEN, B. STEMPER, C. ROHMANN (*Apoth. Ztg.* **42** [1927] 575); vgl. auch G. VORTMANN (*Z. anal. Ch.* **22** [1883] 565), W. F. BAUGHMAN, W. W. SKINNER (*J. ind. eng. Chem.* **11** [1919] 563), W. STEFFENS (*Z. ang. Ch.* **39** [1926] 1098; *Ch. Ztg.* **50** [1926] 404), F. v. BRUCHHAUSEN, W. STEMPER (*Apoth. Ztg.* **42** [1927] 282), ferner unter „Oxydation zu Jodat“ S. 226, und unter „Spezielle Bestimmungsmethoden für bestimmte Substanzen“ S. 243. — Übereinstimmende Ergebnisse sollen nach Zusatz von Mangansulfat erhalten werden, J. WEICHERZ, Z. KLINGER (*Ch. Ztg.* **48** [1924] 269), J. WEICHERZ (*Ch. Ztg.* **49** [1925] 83; *Arch. Pharm.* **267** [1929] 36); vgl. jedoch F. v. BRUCHHAUSEN, B. STEMPER, C. ROHMANN (l. c.). — Es lassen sich noch 50 γ KJ neben der 200fachen Menge KBr bestimmen, J. DUBIEF (*Ann. Fals.* **16** [1923] 80), s. auch G. VORTMANN (l. c.), F. CROTOGINO (*Z. anorg. Ch.* **24** [1900] 231), W. C. BRAY, G. M. J. MACKAY (l. c.), E. RUPP, M. HORN (l. c.), E. RUPP, W. WEGNER (*Apoth. Ztg.* **37** [1922] 452), J. WEICHERZ, Z. KLINGER (l. c.).

Mit Bromwasser soll Jodid bei Zimmertemp. in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von Phenol, zur Bindung des überschüssigen Broms, gleichfalls zu Jod oxydiert werden können, R. S. SWINTON (*Pharm.*