ermittelt und hiervon die den vorhandenen Kationen äquivalente Menge Säure abgezogen. Die Differenz ergibt die freie Acidität. Der Austausch der Kationen verläuft quantitativ nur bis zu einer bestimmten Acidität, die vom vorhandenen Kation abhängt. Die zulässige Säurekonzentration betrug unter den Versuchsbedingungen bei Kupferchlorid 0,02 n, bei Bariumchlorid 0,05 n und bei Eisen(III)-chlorid 0,1 n. Merklich schlechter werden Kalium und Aluminium ausgetauscht, am schlechtesten dreiwertiges Chrom, das vermutlich in Form von schwer adsorbierbaren Aquokomplexen teilweise durch die Säule läuft.

Arbeitsweise: Es wurde eine 15 cm hohe Säule (Säulendurchmesser, bzw. Gewicht und Körnung des Adsorptionsmittels sind nicht angegeben) eines Formaldehyd-Resorcinharzes verwendet. Nach dem Beladen mit Wasserstoff-Ionen (Regenerieren) mit 15% iger Salzsäure wurde mit Wasser neutral (Methylorange) gewaschen. Hierauf wurde die zu analysierende etwa 0,05 n Salzlösung durch die Säule gegeben und anschließend mit 150 ml Wasser gewaschen. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 2 ml in der Minute.

ANTONI.

Über bromometrische Titrationsmethoden berichten J. D'ANS und J. MATTNER¹ Zur Vermeidung von Bromverlusten durch Verdampfung wurde ein geschlossener Apparat konstruiert, der im wesentlichen aus einem 100—250 ml-Rundkolben mit Schliffstopfen besteht. Durch den Stopfen führen zwei Rohre, von denen das eine mit der Bürette verbunden ist, während an das andere ein mit Glashahn versehener Tropftrichter angeschlossen ist. Mittels Vakuumpumpe erzeugt man einen Unterdruck im Kolben, kann dann durch den Tropftrichter die notwendigen Reagenzien einsaugen und auch die Titration vornehmen, ohne daß Brom entweichen kann.

Die Umsetzung von Brom mit Thiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4 \text{Br}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaHSO}_4 + 8 \text{HBr}$ verläuft nach den Versuchen der Verfasser in 0,1—4 n salzsaure Lösung quantitativ, in neutraler Lösung tritt meist Abscheidung von Schwefel ein, in alkalischem Medium erfolgt wieder vollständige Oxydation zu Sulfat. Frisch bereitete Thiosulfatlösungen zeigen keine Abweichungen zwischen Brom- und Jodtiter; beim Altern entstehen offenbar Verbindungen, die wohl von Brom, aber nicht von Jod oxydiert werden (höheres Oxydationspotential des Broms). Hierauf wird die Erscheinung zurückgeführt, daß der Bromtiter von Thiosulfatlösungen langsamer abnimmt als der Jodtiter. Der Endpunkt der Bromtitration mit Thiosulfat kann jodometrisch festgestellt werden, indem man zunächst auf schwach gelb titriert, abliest Verbrauch a ml), dann 2—3 Tropfen 20% ige Kaliumjodidlösung zufügt und nach Stärkezusatz auf farblos titriert (b ml). Für die rein jodometrische Titration wären dann $(8a + b)$ ml Thiosulfatlösung verbraucht worden. Für die bromometrische Titration von Thiocyanat teilen die Verfasser eine genaue Arbeitsvorschrift mit.

A. EICHLER.

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei potentiometrischen Titrationsmethoden hat G. GRAN² sehr eingehend diskutiert. Benutzt man, wie üblich, den Wendepunkt der Titrationskurven als Maß für die Lage des Äquivalenzpunktes, so stellt man fest, daß dieser bei einer Reihe von Fällungs- und Oxydations-Reduktions-Titrationsmethoden unzureichende Ergebnisse liefert. Man erkennt dies leicht, wenn man nicht wie üblich den Äquivalenzpunkt aus der Änderung der EMK (ΔE) im Verhältnis zur Änderung der zugefügten Titrierflüssigkeitsmenge (ΔV) graphisch extrapoliert, sondern vorteilhafter das umgekehrte Verhältnis $\Delta V/\Delta E$ im Verlauf der Titration beobachtet, wobei in der Nähe des Äquivalenzpunktes stets Geraden erhalten werden, die sich im Äquivalenzpunkt und bei $\Delta V/\Delta E = 0$, d. h. also auf der Abszisse, schneiden müssen.

¹ Angew. Chem. **63**, 45 (1951).

² Acta chem. scand. (Københ.) **4**, 559 (1950).