

Jodometrische Studien.

Von

G. Topf.

Specieller Theil.

Zunächst will ich einige Fälle behandeln, bei denen die Kenntniss der im allgemeinen Theil mitgetheilten Thatsachen von Wichtigkeit ist, dann eine Anzahl anderer, betreffend Verbesserungen, sei es in der Anwendung der Methode, sei es an Apparaten (Jodbestimmung) und sonstige Beobachtungen.

Analyse des käuflichen rohen unterschwefligsauren Natrons.

Die Darstellung desselben ist jetzt Gegenstand der chemischen Gross-industrie geworden. Mehrfache Analysen von solchen Fabrikaten ergaben, dass dasselbe von ausgezeichneter Reinheit in den Handel kommt. Doch hafteten demselben stets Spuren von Natriumcarbonat an, die aber so gering waren, dass schon nach dem Auflösen und Verdünnen auf etwa $\frac{1}{10}$ normal die Lösung kaum mehr im Geringsten auf Phenolphthalein reagierte, selbst wenn man zum Auffüllen ausgekochtes, kohlensäurefreies Wasser nahm. So geringe Mengen Carbonat sind denn auch von keinerlei Bedeutung für die Analyse. Es könnte aber doch der Fall vorkommen, dass etwas mehr davon darin enthalten wäre, weswegen ich einige diesbezügliche Versuche angestellt habe.

12,05 g Substanz wurden mit ausgekochtem Wasser auf 500 cc gelöst.

50 cc Jodlösung, enthaltend im Liter 12,88 g Jod, entsprechen 48,6 cc Thiosulfatlösung vom Titer 100 cc = 1,3313 g Jod.

a) 50 cc Jodlösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dazu unter Umschütteln 50 cc obiger zu bestimmender Thiosulfatlösung. Ueberschuss von Jod = 3,4 cc Thiosulfat (titrirtes). Daraus berechnet sich ein Gehalt von 97,5 % Thiosulfat in der Probe.

b) 50 cc Jodlösung, nicht angesäuert, mit 50 cc Thiosulfatlösung versetzt: Ueberschuss an Jod = 3,35 cc Thiosulfat (titrirt).

Berechneter Gehalt: 97,64 %.

c) 50 cc Thiosulfat mit 1,13 cc $\frac{1}{5}$ Normal-Soda-Lösung versetzt, entsprechend einem Gehalte von 1 Procent Natriumcarbonat in dem unterschwefligsauren Natron, dazu 50 cc Jodlösung gegeben:

Ueberschuss ohne Ansäuern zurücktitrirt = 2,5 cc Thiosulfatlsg. (titrirt)
 nachträglich angesäuert = 2,52 cc «

Aus ersterer Zahl berechnet sich 99,48 % unterschwefligsaures Natron.

d) wie in c, aber nach Zusatz der Jodlösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert: zurücktitrirt 2,6 cc Thiosulfatlösung = 99,3 %.

e) 50 cc zu analysirende Thiosulfatlösung mit 0,6 cc $\frac{1}{5}$ Normal-Soda-Lösung versetzt, entsprechend ungefähr 0,5 % Carbonat, dazu 50 cc Jodlösung:

Ueberschuss an Jod ohne anzusäuern zurücktitrirt = 2,85 cc Thiosulfat (titr.)
 nachträglich angesäuert « = 2,88 cc «

Aus ersterer Zahl berechnet sich 98,6 % unterschwefligsaures Natron.

Demgemäss kann man sagen, dass beim Ausserachtlassen des Gehaltes an Natriumcarbonat man bei der Analyse des käuflichen unterschwefligsauren Natrons für jedes Procent Carbonat nahezu das Doppelte an Thiosulfat zu viel finden würde.

Analyse des Schwefelnatriums.

Das krystallisirte Schwefelnatrium ist zusammengesetzt nach der Formel $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$. Da es schon seit längerer Zeit im Grossen fabricirt wird und Verwendung findet, dürfte eine genaue analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes wünschenswerth sein; als solche kann unter gewissen Modalitäten die jodometrische betrachtet werden. Mir war es aufgefallen, dass man sehr verschiedene Resultate erhält, je nachdem man die Lösung in eine angesäuerte oder eine neutrale Jodlösung fliessen lässt, selbst wenn man vor dem Zurücktitriren des Ueberschusses an Jod Säure zusetzt, und zwar findet man im letzteren Falle höhere Zahlen. Nach den vorangegangenen Untersuchungen war es mir nicht zweifelhaft, dass hier wiederum eine weitergehende Oxydationswirkung des Jods bei Gegenwart von Alkali, bezw. des entstehenden Hypojodits vorlag, die diesmal jedoch das Schwefelnatrium betroffen

haben musste. Ein Theil desselben war offenbar, statt nach dem Schema $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + \text{S}$ unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt zu werden, zu dem Salz einer Schwefel-Sauerstoffsäure, wahrscheinlich Schwefelsäure, oxydirt worden. Ob speciell dies letztere der Fall war, konnte ich bei dem technischen Product, das ich in Händen hatte und das ohnehin geringe Mengen Sulfat enthielt, nicht sicher qualitativ nachweisen.

Ich will zwei solcher Analysen anführen.

I. 9,471 g Substanz wurden auf 500 cc gelöst.

50 cc Jodlösung (100 cc = 1,288 g Jod) = 48,6 cc Thiosulfatlösung (100 cc = 1,331 g Jod).

a. 50 cc Jodlösung, mit 2 cc Normal-Salzsäure angesäuert, dazu 25 cc Schwefelnatriumlösung.

1) Verbraucht 12,03 cc Thiosulfatlösung = 96,91 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$)

2) Verbraucht 11,98 cc " = 97,2 % "

b. 50 cc Jodlösung, nicht angesäuert, dazu 25 cc Schwefelnatriumlösung und nachträglich verdünnte Salzsäure.

1) Verbraucht 10,83 cc Thiosulfatlösung entsprechend 100,24 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$).

2) Verbraucht 10,93 cc Thiosulfatlösung entsprechend 99,95 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$).

II. 22,33 g Substanz (einer andern Sendung) auf 500 cc gelöst, (1.) davon 250 cc auf 500 verdünnt. (2.)

50 cc Jodlösung (100 cc = 1,281 g J) = 48,65 cc Thiosulfatlösung (100 cc = 1,3167 g Jod):

a. 50 cc Jodlösung mit Salzsäure versetzt + 25 cc Schwefelnatriumlösung (2) verbrauchten 5,63 cc Thiosulfatlösung = 96,25 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),

b. 50 cc Jodlösung mit Salzsäure versetzt + 25 cc Schwefelnatriumlösung (2) verbrauchten 5,65 cc Thiosulfatlösung = 96,20 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),

c. 50 cc Jodlösung mit Salzsäure versetzt + 25 cc Schwefelnatriumlösung (2) verbrauchten 5,60 cc Thiosulfatlösung = 96,32 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),
im Mittel = 96,26 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),

d. 50 cc Jodlösung neutral + 25 cc Schwefelnatriumlösung (2), nachträglich vor dem Titiren des überschüssigen Jodes angesäuert, verbrauchten 4,28 cc Thiosulfatlösung = 99,3 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),

e. desgl. aber auch nachträglich nicht angesäuert verbrauchten 4,28 cc Thiosulfatlösung = 99,3 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),

- f. 1 cc $\frac{1}{5}$ Normalsodalösung + 25 cc Wasser + 25 cc Schwefelnatriumlösung (2) + 50 cc Jodlösung, darauf angesäuert, verbrauchten 3,9 cc Thiosulfatlösung = 100,1 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),
 g. 50 cc Jodlösung + 25 cc Wasser + 2 cc $\frac{1}{5}$ Normalsodalösung + 25 cc Schwefelnatriumlösung, darauf angesäuert, verbrauchten 3,82 cc Thiosulfatlösung = 100,35 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$).

Letztere beiden Versuche beweisen, dass Zusatz von kohlensaurem Natron zu den Lösungen im Stande ist, den gefundenen Gehalt an Schwefelnatrium scheinbar noch mehr zu erhöhen, selbst wenn man vor dem Zurücktitriren des Ueberschusses von Jod ansäuert. Beiden Fehlern, denn als solche sind sie doch zu betrachten, muss dieselbe Ursache, Alkalinität der Lösungen bei dem Vermischen zu Grunde liegen.

Noch ist zu erwähnen, dass bei dem Zusammenbringen der Schwefelnatriumlösung mit der angesäuerten Jodlösung weder der geringste Geruch nach Schwefelwasserstoff zu beobachten war, noch nach der Titration in dem Filtrat von dem ausgeschiedenen Schwefel solcher nachgewiesen werden konnte. Es hatte also weder durch Verdunsten noch durch eine unvollständige Reaction ein Verlust stattgefunden.

Für meine Ansicht, dass es ein Gehalt an Alkali, speciell Aetznatron, ist, der in solcher Weise wirkt, sprechen noch folgende Versuche.

100 cc der concentrirteren Schwefelnatriumlösung (II, 1) wurden so lange mit neutraler Magnesiumsulfatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, also alles Aetznatron sich mit Magnesiumsulfat zu Natriumsulfat und Magnesiumhydroxyd umgesetzt hatte, alsdann auf 200 cc aufgefüllt, die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen und in dem Filtrat der Gehalt an Schwefelnatrium bestimmt.

- a. 50 cc (oberer) Jodlösung + 25 cc Wasser + 25 cc Schwefelnatriumlösung, darauf angesäuert verbrauchten 5,47 cc Thiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalt von 96,6 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) in der Substanz II.,
 b. desgl. Jodlösung angesäuert verbrauchten 5,41 cc Thiosulfatlösung, entsprechend 96,74 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),
 c. desgl. überhaupt nicht angesäuert verbrauchten 5,45 cc Thiosulfatlösung, entsprechend 96,62 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$),
 d. 50 cc Jodlösung + 25 cc Wasser + 2 cc $\frac{1}{5}$ Normal-Sodalösung + 25 cc Schwefelnatriumlösung, dann angesäuert, verbrauchten 5,23 cc Thiosulfatlösung, entsprechend 97,12 % ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$).

Daraus erhellt auf das Auffallendste, dass, wenn man das Aetznatron mit Magnesiumsulfat entfernt hat, es ganz gleichgültig ist, ob

man die Jodlösung vorher ansäuert oder nicht. Fügt man dagegen zu dieser wieder ein Alkali, so tritt derselbe Fall wie vorher ein; man findet einen scheinbar höheren Gehalt an Schwefelnatrium auch dann, wenn man vor dem Zurücktitriren Säure zusetzt.

Bestimmung der schwefligen Säure.

Die Bestimmung der schwefligen Säure mittelst Jods ist bekanntlich zuerst von Bunsen in seiner klassischen Abhandlung *Annalen d. Chem.* **86**, 265 eingehend untersucht worden. Von ihm rührt auch die Vorschrift her, dass man die Lösung der schwefligen Säure mit luftfreiem Wasser soweit verdünnen solle, bis ihr Gehalt nicht mehr als 0,05 Gewichtsprocent beträgt, weil nur dann die Reaction nach dem Schema $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{SO}_3 + 2\text{HJ}$ glatt verlaufe, andernfalls aber die entstehende Schwefelsäure eine Umkehr derselben nach dem Schema $\text{SO}_3 + 2\text{HJ} = \text{SO}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bewirke. Wenn letzteres der Fall wäre, so dürfte man die Verdünnung aber nicht allein nach dem Gehalt an schwefliger Säure, sondern auch nach dem etwa vorher schon vorhandenen Gehalt an freier Schwefelsäure berechnen, eine Consequenz, die meines Wissens bisher noch Niemand gezogen hat. Entgegen der Auffassung von Bunsen sprach Finkener*) die Ansicht aus, dass dessen Beobachtungen, die er bestätigt, eine andere Deutung zu Grunde gelegt werden muss. Bei stärkerer Concentration der schwefligen Säure findet keine Umkehrung des Processes statt, sondern er vollzieht sich nur unvollständig, falls kein Ueberschuss von Jod vorhanden ist, bis jene Verdünnung erreicht ist. Ist dagegen Jod im Ueberschuss zugegen, so kann man eine ganz beliebige Concentration in Anwendung bringen, die Reaction ist immer eine vollständige. Auch Mohr**) hat etwas ähnliches behauptet, aber glaubte, dass es nöthig sei, die schweflige Säure vollständig zu sättigen, wozu er kohlen-saures Ammoniak ($1\frac{1}{2}$ faches) vorschlug, weil es, wie er glaubte, ohne Wirkung auf Jod sei. Wie weit Mohr hierin fehl ging, habe ich zur Genüge bewiesen. Verfährt man nach seiner Methode, gleichviel ob man Ammoniumcarbonat oder ein anderes Alkali zur Uebersättigung anwendet, (und unter Umständen wird man ja entweder schweflige Säure in einem Absorptionsmittel auf-

*) H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie 6. Aufl. S. 937.

) Diese Zeitschrift **12, 292.

zufangen oder starke wässrige schweflige Säure zu bestimmen haben), so muss man aus uns jetzt bekannten Gründen, mindestens bevor man den Ueberschuss von Jod mit Thiosulfat zurücktitriert, mit einer Mineralsäure ansäuern. Die Reaction des Jodes gegen schwefligsaure Salze wird aber natürlich durch die Gegenwart von Alkali nicht modificirt, da hierbei ja ohnehin das normale Endproduct Schwefelsäure, beziehungsweise ein Sulfat ist.

Da die Hypothese Bunsen's bezüglich der Umkehr der Reaction von schwefliger Säure auf Jod meines Wissens weder von ihm selbst noch auch von anderer Seite experimentell geprüft worden ist, wenigstens nicht darauf hin, unter welchen Umständen eine solche in Wirklichkeit beobachtet werden kann und wie dieselbe verläuft, so habe ich eine Anzahl dahin gehender Versuche angestellt, über welche ich an dieser Stelle berichten will.

I. Zu einer 20 procentigen (in 100 cc 22,3 g H_2SO_4 enthaltenden) Schwefelsäure kann man eine concentrirte Jodkaliumlösung, ja selbst festes Jodkalium und umgekehrt zu letzteren beiden 20procentige Schwefelsäure in beliebiger Menge setzen, ohne dass eine Zersetzung der gebildeten Jodwasserstoffsäure eintritt. Selbst beim Erwärmen findet keine Einwirkung statt, ausser einer allmählichen Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Luft. Noch schwächere Säuren verhalten sich ebenso.

II. Lösungen von reinem Jodkalium, in 100 cc 10,20, 50 und 75 g enthaltend, wurden mit ungefähr gleichem Volumen einer Schwefelsäure von 1,347 specifischem Gewicht bei 15° (37,7 % H_2SO_4 oder in 100 cc 50,76 g H_2SO_4) vermischt. Zunächst fand nirgends eine mehr als minimale Ausscheidung von Jod statt; allmählich aber wurde bei den zwei am meisten Jodkalium enthaltenden Proben etwas Schwefelsäure reducirt, aber nicht unter Schwefligsäure-, sondern wahrnehmbarer Schwefelwasserstoffentwicklung, dabei wurden die Lösungen schwach opalisirend von ausgeschiedenem Schwefel.

III. In gleicher Weise, nur diesmal genauer abgemessen, wurden Versuche ausgeführt mit einer Schwefelsäure von 1,384 specifischem Gewicht (48,8 Gewichtsprocent = 67 Volumprocent H_2SO_4). Auch hier findet erst bei den zwei Proben, welche am meisten Jodkalium enthalten, nach und nach bei dem einen eine schwache, bei dem anderen eine stärkere Reduction statt, diesmal ausser mit Schwefelwasserstoffentwicklung mit deutlicher Trübung von Schwefel verbunden, indem das

frei werdende Jod auf den zugleich entstandenen Schwefelwasserstoff wirkt. In den Flüssigkeiten entstanden zunächst nadelförmige Krystalle, bei einigen in solcher Menge, dass schliesslich das Ganze zu einem Brei gestand. Diese verschwanden aber wieder und an ihre Stelle traten einen Bodensatz bildende körnige Krystalle. Beide Verbindungen habe ich nicht näher untersucht. Diese Erscheinung trat noch öfter auf.

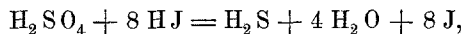
IV. Setzt man zu Schwefelsäure, welche in 100 cc 104 g H_2SO_4 enthält (1,573 spezifisches Gewicht = 66,5 % H_2SO_4) unter Umrühren gleiche Volume Jodkaliumlösung von 1) 0,2, 2) 1,0, 3) 5,0, 4) 10,0, 5) 20 g Jodkaliumgehalt in 100 cc, so ist zunächst keine sichtliche Wirkung zu beobachten. Nach und nach bräunt sich No. 4 schwach, No. 5 stärker. Gleichzeitig tritt eine Schwefelwasserstoffentwicklung und eine sich mit der Zeit steigernde Trübung von Schwefel auf. Um den Anfangspunkt genauer festzustellen, wurden die gleichen Versuche mit 5, 6, 7, 8, 9 und 10 volumprocentigen Jodkaliumlösungen ausgeführt. Die Reaction begann hier schon beim Zusatz der 6 procentigen Lösung wiederum unter denselben Erscheinungen bei dieser und den höher procentigen.

V. Fügt man Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,745 (81 procentig = 142 g H_2SO_4 in 100 cc) vorsichtig unter Abkühlung und unter Umrühren zu einem gleichen Volumen Jodkaliumlösung von 1, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 Volumprocent, so beginnt die Reduction der Schwefelsäure wieder bei der 6 procentigen Jodkaliumlösung, aber es entsteht diesmal neben wenig Schwefelwasserstoff viel schweflige Säure. Die Einwirkung ist überhaupt eine viel energischere.

VI. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure (90—95 procentig) einige Tropfen einer sehr verdünnten Jodkaliumlösung (0,2—1 procentig), so findet sofort eine Ausscheidung von Jod statt, welches, wofern die stattgefundene Erwärmung und die Concentration der Mischung genügend ist, sich mit violetter Farbe löst, beim Erkalten aber, oder wenn die Erwärmung nicht genügend war, sich zu Kryställchen verbindet. Dabei wird schweflige Säure frei, Schwefelwasserstoff lässt sich nicht nachweisen. Setzt man mehr von einer etwas verdünnten oder eine concentrirte Jodkaliumlösung zu concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine heftige Reaction ein und neben dem Geruch von schwefliger Säure ist der von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen, dabei natürlich auch Abscheidung von Jod und Schwefel.

VII. Giesst man concentrirte Schwefelsäure auf einige Körnchen Jodkalium, so wird dieses momentan unter knisterndem Geräusch und Gasentwicklung zersetzt. Diese Erscheinung ist noch wahrnehmbar bei einer Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,745 bei 15°, enthaltend 81% H_2SO_4 . Etwas unter dieser Grenze (zum Beispiel von einer 75 procentigen) wird Jodkalium erst nach und nach und ohne Knistern zersetzt. Diese Grenze stimmt mit derjenigen überein, bei welcher noch Schwefelsäure Jod beim Erwärmen mit violetter Farbe löst und ein Tropfen zugesetzter verdünnter Jodkaliumlösung eine Abscheidung von ganz oder theilweise mit violetter Farbe gelöst bleibendem Jod hervorruft, wobei nur schweflige Säure als gasförmiges Zersetzungsproduct wahrzunehmen ist, während wenn die Schwefelsäure schwächer als 80—81% ist, aber nahezu so stark, das Jod sich schon theilweise mit gelber Farbe löst und neben schwefliger Säure ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar ist.

Demnach geht die Reduction der Schwefelsäure durch Jodwasserstoffsäure nur dann ausschliesslich nach dem Schema $\text{SO}_3 + 2 \text{HJ} = \text{SO}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vor sich, wenn concentrirte Schwefelsäure mit sehr wenig Jodkalium in fester Substanz oder in einem Tropfen Wasser gelöst zusammen gebracht wird. In allen andern Fällen tritt entweder neben dieser oder ausschliesslich eine andere auf nach dem Schema



wobei dann zum Theil die Entstehungsproducte H_2S und J weiter auf einander einwirken nach: $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2 \text{HJ} + \text{S}$.

Die Reaction nach dem zweiten Schema findet ausschliesslich und in starkem Maasse statt bei mittlerer Concentration der Schwefelsäure und Gegenwart von viel Jodkalium. Bei einem Verhältniss von etwa 50 g H_2SO_4 in 100 cc der Mischung war die Reaction noch bemerkbar bei 3 g Jodkalium, bei einem solchen von 25 g H_2SO_4 in 100 cc erst von 25 g Jodkalium aufwärts. Bei schwächeren Säuren, zum Beispiel 20—22 gewichtsprocentiger, hört die Reductionsfähigkeit der Schwefelsäure durch Jodkalium, beziehungsweise Jodwasserstoffsäure überhaupt auf.

Die Bildung von schwefliger Säure war erst wahrzunehmen bei einem Verhältniss der Mischung 71 g H_2SO_4 und 3 g KJ in 100 cc. Offenbar ist der Eintritt dieser Reaction nur möglich, wenn die wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure noch in genügendem Maasse vorhanden ist.

Vergleicht man die hier festgestellten Grenzen der Reductionsfähigkeit der Schwefelsäure entweder zu schwefliger Säure oder zu Schwefelwasserstoff mit der von Bunsen angegebenen für die richtige Bestimmung der schwefligen Säure, so wird man einsehen, dass beide nichts mit einander gemein haben können und dass die von Finkener gegebene Auslegung der von Bunsen gemachten Beobachtungen die richtigere ist, wenn wir auch sagen müssen, dass damit für die tiefere Deutung derselben noch nichts gewonnen ist. Dieselbe dürfte vielleicht auf thermochemischem Gebiete zu suchen sein.

Bestimmung des Zinnoxiduls.

Ueber diesen Gegenstand hat neuerdings Th. Benas eine Abhandlung veröffentlicht*). Soviel ich darüber aus Referaten entnehmen konnte, erhielt er, entgegen Lenssen's bekannter Vorschrift**) (Zinn in alkalische Lösung mit Weinsäure und doppelt kohlensaurem Natron gebracht und mit Jod unter Zusatz von Stärke bis zur beginnenden Bläuung titirt) bessere und genauere Resultate, wenn er in saurer Lösung arbeitete, Jod im Ueberschusse anwandte und mit Thiosulfat zurückeritirte. Ich habe hierüber ebenfalls schon vor längerer Zeit (April 1883) einige Versuche angestellt, in denen ich zu ähnlichen Resultaten gelangt bin. Ich fand, dass man sehr ungleichmässige und unbefriedigende Zahlen erhält, wenn man mit Jod unter Zusatz von Stärkelösung bis zur beginnenden Bläuung titirt, gleichviel ob man in saurer oder in alkalischer Lösung (nach Lenssen) titirt. Bedeutend besser war es schon, wie auch Benas gethan, in salzsaurer Lösung einen Ueberschuss von Jod anzuwenden und diesen zurückzutitriren. Allein auch hier waren die Resultate durchaus nicht gleichmässig und zuverlässig; erst bei längerem Stehenlassen oder nach vorherigem Digeriren bei 60—70° C. trat sicher völlige oder nahezu völlige Umsetzung ein. Ganz gleichmässige Zahlen erhielt ich jedoch, wenn ich das Zinnchlorür nach Lenssens Vorschrift mit Weinsäure und Natriumbicarbonat in Lösung brachte, Jodlösung in ziemlich grossem Ueberschuss zufügte und diesen zurücktitirte. Nach den gemachten Beobachtungen über den Einfluss von Bicarbonaten bei dem Titriren mit Thiosulfat halte ich es für gut vor dem Zurücktitriren wieder anzusäuern.

*) Inaug.-Dissert. Berlin 1884.

**) Journ. f. prakt. Chem. 78, 200.

Ich habe zu wenige Experimente ausgeführt, um genaue Vorschriften über zweckmässigste Concentration und Mengenverhältnisse geben zu können, immerhin genügen dieselben, um den Vortheil des Verfahrens im Allgemeinen zu begründen. Ich will nur meine letzte diesbezügliche Versuchsreihe anführen.

13,31 g. einer zinnchloridhaltigen Zinnchlorürlösung wurden mit Salzsäure und Wasser auf 1 l. verdünnt.

50 cc Jodlösung ($100 \text{ cc} = 1,0517 \text{ g Jod}$) = 41,8 cc Thiosulfatlösung ($100 \text{ cc} = 1,2575 \text{ g Jod}$).

A. Je 100 cc der Zinnchlorürlösung wurden mit 50 cc Jodlösung versetzt.

- 1) sofort zurücktitrirt, 100 cc dieser Lösung verbrauchten 22,17 cc Thiosulfatlösung entsprechend 7,81 % Sn Cl_2 (in der ursprünglichen Lösung),
- 2) 20 Minuten bei 60—70° C. digerirt, 100 cc dieser Lösung verbrauchten 22,5 cc Thiosulfatlösung entsprechend 7,92 % Sn Cl_2 (in der ursprünglichen Lösung).

B. Je 100 cc dieser Lösung wurden mit Weinsäure und Natriumbicarbonat versetzt, so dass eine klare Lösung entstand, dazu 50 cc Jodlösung.

- 1) 100 cc Sn Cl_2 -Lösung = 22,80 cc Thiosulfatlösung, entsprechend 8,03 % Sn Cl_2 (in der ursprünglichen Lösung),
- 2) 100 cc Sn Cl_2 -Lösung = 22,85 cc Thiosulfatlösung, entsprechend 8,04 % Sn Cl_2 (in der ursprünglichen Lösung).

Werthbestimmung des Zinkstaubs.

Am meisten in Anwendung scheint die Bestimmung nach Drewsen*) zu sein durch Auflösen in mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumbichromatlösung und Titriren des Ueberschusses an letzterem mit Eisenoxydulsulfatlösung. Die Resultate fallen danach aber nicht gleichmässig aus und können daher auch nicht genau sein; die Ursachen dessen will ich nicht näher erörtern. Durch meine jodometrischen Versuche bin ich zu einer eben so einfachen als zuverlässigen Methode gelangt. Diese beruht darauf, dass Jod in neutraler Lösung und genügendem Ueberschuss mit Zinkstaub zusammengebracht sich mit dem darin enthaltenen Zink zu leicht löslichem Zinkjodid verbindet. Wenn man mit einer Mineral-

*) Diese Zeitschrift 19, 50.

säure ansäuert, so finden Verluste statt durch entweichenden Wasserstoff. Essigsäure dagegen scheint weniger schädlich zu sein, ist aber zur Auflösung nicht nöthig.

Am besten verfährt man so, dass man festes Jod abwägt, dieses mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Jodkalium und wenig Wasser in Lösung und in ein Fläschchen mit gut eingeriebenem Glasstopfen bringt, die abgewogene Menge Zinkstaub hinzu gibt (das Gläschen, worin dieses abgewogen, zurückwiegt) und die Substanzen in dem geschlossenen Kölbchen tüchtig durch einander schüttelt. Dabei ist darauf zu achten, dass kein Zinkstaub an den Wandungen fest haftet, was leicht vorkommt, namentlich an der Stelle, die der einfallende Zinkstaub zuerst getroffen. Es empfiehlt sich daher zu der Mischung in das Kölbchen einige Glas- oder Quarzkügelchen zu geben, um die Benetzung und Vertheilung des Zinkstaubs zu erleichtern. Die Reaction ist meist nach 20—30 Minuten beendet. Da der Zinkstaub wohl immer etwas Blei enthält, so bildet sich dabei entsprechend Jodblei. Es bleiben auch hier kleine Partikelchen einer dunklen, wahrscheinlich kohlenstoffhaltigen Substanz zurück, wodurch aber das Resultat nicht bemerkbar beeinflusst werden dürfte. In der Flüssigkeit bleibt etwas Zinkoxyd vertheilt, welches schon vorher im Zinkstaub enthalten war. Wenn ich nun auch gefunden habe, dass Zinkoxyd im Gegensatze zu Zinkoxydhydrat beim schnellen Titriren von Jod mit Thiosulfat sehr wenig oder gar nicht störend ist, so halte ich es doch für besser, vor dem Zurücktitriren des Jodüberschusses mit verdünnter reiner Salz- oder Essigsäure anzusäuern, schon um eine klare Lösung zu erhalten. Die Essigsäure ist vorzuziehen, wenn noch nicht alles Zink in Lösung gegangen sein sollte.

Den Ueberschuss an Jod kann man entweder direct bestimmen, oder, nachdem man auf ein bestimmtes Volumen verdünnt hat, in einem aliquoten Theil der Lösung. Das letztere ist im Allgemeinen rathsamer, weil Zink verhältnissmässig viel Jod zur Lösung erfordert (32,44 Theile Zn = 126,54 Theile Jod).

Ich habe auch hier nur eine beschränkte Anzahl von Versuchen zu verzeichnen, die jedoch genügen dürften, die Anwendbarkeit der Methode über allen Zweifel zu erheben. Die Resultate fallen bedeutend höher aus als nach der mit Bichromat, und sind sehr nahe übereinstimmend, was beides dafür spricht, dass sie der Wahrheit am nächsten kommen.

I A. mit Bichromat.

100 cc Eisenoxydulsulfatlösung = 99,5 cc Bichromatlösung (100 cc = 3,686 g $K_2Cr_2O_7$ = 2,434 g Zn).

0,5274 g Substanz + 49,73 cc Bichromatlösung u. s. w.

verbraucht: 19,24 cc Bichromatlösung = 88,8 % Zn.

I B. jodometrisch.

20 cc Jodlösung (100 cc = 2,278 g Jod) = 36,5 cc Thiosulfatlösung (100 cc = 1,248 g Jod).

100 cc Jodlösung = 182,5 cc Thiosulfatlösung.

1) 0,5065 g Substanz mit 100 cc Jodlösung ohne anzusäuern 30 Minuten stehen lassen, ohne Säurezusatz titrirt. Gefunden 91,7 % Zn.

2) 0,4947 g Substanz mit 100 cc Jodlösung erst 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur, dann 20 Minuten bei 60—70° C. digerirt, nach dem Erkalten mit Essigsäure versetzt. Gefunden 91,5 % Zn.

3) 0,5614 g Substanz mit 100 cc Jodlösung 10 Minuten stehen lassen, dann mit 2 cc 50 procentiger reiner Essigsäure versetzt und noch 20 Minuten stehen lassen. Gefunden 92,1 % Zn.

II. (neue Substanz) jodometrisch.

1) 3,098 g Jod und 5 g Jodkalium in Wasser gelöst, dazu 0,530 g Substanz, 1 Stunde stehen lassen auf 250 cc aufgefüllt. Gefunden 91,44 % Zn.

2) Ebenso verfahren, 3,0985 g Jod und 0,5378 g Substanz angewandt. Gefunden 91,46 % Zn.

Hiermit schliesse ich im Allgemeinen die Besprechung der Analyse solcher Substanzen, welche Jod absorbiren und gehe über zur andern Klasse.

Analyse des käuflichen Jodes.

Die genaue Werthbestimmung des käuflichen Jodes auf maassanalytischem Wege war bisher durchaus nicht als eine schon vollkommen gelöste Aufgabe zu betrachten.

Die directe Bestimmung durch Auflösen mit der nöthigen Menge Jodkalium und Titration mit Thiosulfat ergibt den Gehalt an Jod, vermehrt um die dem etwaigen Chlorgehalt entsprechende Menge. Sie kann daher nur dazu benutzt werden, um aus der Differenz mit der Bestimmung des wirklichen Jodgehaltes den Chlorgehalt zu berechnen. Das Auflösen von Jod mittelst Jodkaliums, will ich nebenbei bemerken, wird sehr erleichtert und beschleunigt, wenn man zuerst nur sehr wenig

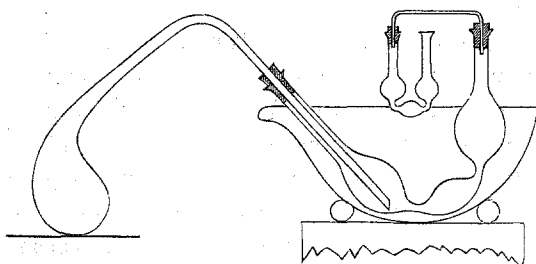
Wasser zusetzt, nicht mehr als zur Auflösung des Jodkaliums nöthig ist. — Die Methode des Ausscheidens mittelst nitroser Schwefelsäure (oder auch salpetrigsauren Natrons und Schwefel- oder Salzsäure, was viel rationeller ist) würde wegen des Chlorgehaltes einer Modification bedürfen. Durch das Chlor, beziehungsweise das beim Auflösen in einem Alkali entstehende Hypochlorit, wird etwas mehr Jod in Jodat, beziehungsweise Hypojodit, verwandelt als dem normalen Verhältniss zum Jodmetall entspricht, beim nachherigen Ansäuern bleibt also etwas Jodsäure in Ueberschuss, aus der dann salpetrige Säure nicht im Stande ist, das Jod frei zu machen. Dem kann aber leicht durch Zusatz irgend eines Reductionsmittels (z. B. schweflige oder arsenige Säure, nicht aber ein Eisenoxydsalz) abgeholfen werden, und zwar braucht nur $\frac{1}{5}$ des überschüssigen Jodats zu Jodid reducirt zu werden. Diese Methode zählt aber überhaupt zu den weniger genaueren (siehe darüber zum Beispiel Finkener, Handbuch der analytischen Chemie von Rose). Woher dieses kommt, ist noch nicht festgestellt, ich vermuthe aber, dass salpetrige Säure einen Theil des abgeschiedenen Jodes oder des Jodes im Status nascendi weiter zu Jodsäure oxydirt. — Duflos' Methode der Destillation mit Eisenoxydsalzen ist in ihrem Principe ebenfalls sehr einfach, bietet aber in der praktischen Anwendung einige Schwierigkeiten, beziehungsweise bedarf einiger Modificationen. Nach der chemischen Seite sind es dieselben, die ich bei der vorhergehenden Methode besprochen habe: Vorheriger Zusatz eines geeigneten Reductionsmittels ist, da auch ein Eisenoxydsalz selbstverständlich nicht im Stande ist, aus Jodsäure oder einem Jodat, das darin enthaltene Jod in Freiheit zu setzen, bei Analyse chlorhaltigen Jodes ebenfalls nothwendig. Schwieriger war es, die Aufgabe zu lösen hinsichtlich eines Apparates, welcher bequem und ohne jeglichen Verlust das Jod abzudestilliren gestattet. Dies ist nicht ganz leicht. Das Jod wird nämlich von Kautschuk, selbst von ungeschwefeltem und solchem, der äusserlich durch Auskochen mit Natronlauge von Schwefel befreit ist, sehr stark absorbirt, so dass nicht die geringste derartige Verbindung gewählt werden darf, bevor nicht die Joddämpfe die vorgelegte Jodkaliumlösung passirt haben, oder wenn nicht in anderer Weise dafür gesorgt ist, dass die Dämpfe damit nicht in unmittelbare Berührung kommen können (das ist der Fehler namentlich des Bunsen'schen Apparates). Ausserdem ist Jod auch sehr geneigt, sich selbst schon an rauhe Glasflächen, zum Beispiel eingeriebene Glasstopfen, fest anzusetzen, weswegen der in R. Fresenius' Anleitung

zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, Seite 224, abgebildete Apparat ebenfalls keine ganz genaue Bestimmung des Jodes gestattet.*)

Jodbestimmungsapparat I.

Diese Fehlerquellen habe ich zunächst durch den Apparat I beseitigt, dessen Einrichtung Fig. 33 ohne weiteres verständlich machen wird.

Fig. 33.



Schematischer Längsschnitt.

Retorteninhalt 100—150 cc (nach Bedürfniss mehr). Grösse der übrigen Theile entsprechend.

Das an dem abwärts gebogenen Schenkel der untubulirten Retorte mittelst Gummistopfens oder Schlauch befestigte Absorptionsrohr kann auch zweckmässig durch ein solches von der in dem zweiten Apparat angewendeten Form ersetzt werden. Die Füllung der Retorte geschieht mit nach oben gewandtem und in einer Klammer befestigtem Schenkel durch ein enges Trichterröhrchen, die Entleerung und Reinigung lässt sich ebenfalls mittelst dieses Trichterrohres leicht bewerkstelligen. Um ein Zurücksteigen zu vermeiden gibt man, wie be-

*) Nachträglich habe ich noch Kenntniss erhalten von der Arbeit von G. Weiss, Rep. d. analyt. Chem. 1885, 238. Dieser benutzt als Reductionsmittel entweder Zink oder eine Schwefelverbindung (Schwefelwasserstoff oder Thiosulfat) und destillirt zuerst mit neutralem Eisenoxydsulfat ab, wobei, wenn die Lösung neutral ist, zugleich eine Trennung vom Brom bewirkt werden soll. Dem Destillationsrückstand setzt er Kaliumpermanganat zu, welches in neutraler Lösung nur Brom, kein Chlor, freimacht. In wie weit diese Voraussetzungen von Weiss sich bewahrheiten, wäre noch festzustellen; doch lege ich einer weiteren Trennung von Chlor und Brom für diesen Zweck wenig praktischen Werth bei, da deren Gesamtmenge in den meisten Fällen ganz minimal ist. Dem Apparate von Weiss zur Destillation haften noch dieselben Mängel wie dem von Bunsen an, hinsichtlich des Nichtvermeidens einer Kautschukverbindung.

kannt, entweder einige Stückchen Magnesit zur schwachen Kohlensäureentwicklung oder eine etwas grössere Anzahl Bimssteinstückchen als kleine Luftreservoirs und Beförderer einer ruhigen Gasentwicklung in die Retorte; letztere sind vorzuziehen, sie brauchen auch nicht jedesmal wieder ausgeleert, sondern können öfters benutzt werden. Während der Destillation hat man die Vorlage mit Wasser oder Eis zu kühlen und nach Beendigung derselben, bevor man die Flamme entfernt, ist der Stopfen, an dem die Vorlage befestigt ist, zu lüften, um ein Zurücksteigen zu verhindern.

Mittelst dieses noch nicht ganz vollkommenen, aber immerhin durchaus brauchbaren Apparates, den sich jeder nur etwas darin Geübte leicht selbst anfertigen kann, habe ich folgende Versuche ausgeführt:

1) 0,3156 g reines Jod wurden in Natronlauge gelöst, mit 0,5 cc einer etwa 2% SO_2 enthaltenden Natriumbisulfidlösung und darauf mit der Lösung von 1 g festen Eisenchlorids ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 10 \text{H}_2 \text{O}$) versetzt, mit Salzsäure übersättigt und die etwa 75 cc betragende Flüssigkeitsmenge bis ziemlich zur Hälfte abdestillirt. Es wurden wieder erhalten: 0,3148 g Jod. (Verlust 0,8 mg Jod).

2) 0,2872 g Jod wurden in Natronlauge gelöst, mit 2 cc unterchlorigsaurem Natron (0,3% wirksames Chlor enthaltend), 0,6 cc Bisulfidlösung (derselben) und 1 g Eisenchlorid nach einander versetzt, im Uebrigen ebenso verfahren. Gefunden wurde 0,2861 g Jod. (Verlust 1,1 mg).

3) 0,2910 g Jod wurden wie in No. 2 behandelt, aber zu ungefähr $\frac{2}{3}$ abdestillirt. Gefunden: 0,2912 g Jod. (Fehler + 0,2 mg Jod).

4) 0,1991 g Jod wurden ebenso behandelt aber statt Eisenchlorids 1 g festes Kupferchlorid ($\text{Cu Cl}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$) in Anwendung gebracht und ziemlich zur Hälfte abdestillirt; gefunden 0,1978 g Jod. (Verlust 1,3 mg). Bei dieser Gelegenheit habe ich versucht das fehlende Jod qualitativ in dem Retorteninhalt noch nachzuweisen, was direct mittelst Stärkelösung möglich war.

Bemerkenswerth ist, dass ich bei letzterem Versuch statt Eisenchlorid Kupferchlorid angewandt habe. Zunächst bildet sich alsdann nach dem Schema: $2 \text{Cu Cl}_2 + 4 \text{HJ} = \text{Cu}_2 \text{J}_2 + \text{J}_2 + 4 \text{H Cl}$ unlösliches Kupferjodür und freies Jod. Ersteres wird aber beim weiteren Erhitzen von dem überschüssigen Kupferchlorid zerlegt nach der Gleichung: $\text{Cu}_2 \text{J}_2 + 2 \text{Cu Cl}_2 = 2 \text{Cu}_2 \text{Cl}_2 + \text{J}_2$, so dass schliesslich doch alles Jod übergeht. Letztere Reaction hat auch schon M. Fleischer (siehe dessen Lehrbuch der Titrimethoden) beobachtet und angewandt.

Diese Versuche beweisen:

erstens, dass man mittelst dieses Apparates Jod ohne jeglichen Verlust abdestilliren kann, falls man nicht zu früh aufhört;

zweitens, dass man, bei Zusatz einer genügenden Menge schwefliger Säure und darauf von Eisen- oder Kupferchlorid nebst Salzsäure, auch dann alles Jod in der Vorlage erhält, wenn man etwas Natriumhypochlorit zugesetzt hat, was gleichbedeutend ist mit einem Chlorgehalt des angewandten Jodes.

Folgende Versuchsreihe wurde mit demselben Apparat und derselben Methode bei Gelegenheit einer Analyse technischen Jodes angestellt (im December 1882).

A. 3,159 g Substanz wurden direct mit Jodkalium auf 250 cc gelöst: Gefunden a) 99,56 %, b) 99,51 % Jod (Mittel 99,53).

B. 2,8553 g Substanz wurden mit Natronlauge auf 250 cc gelöst.

1) 25 cc wurden mit 1 cc etwa 2 % SO_2 enthaltender Natriumbisulfitlösung, 5 cc Eisenchloridlösung (enthaltend etwa 0,15 g $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$) und endlich Salzsäure nach einander vermischt und etwa bis zur Hälfte destillirt: gefunden 99,4 % Jod.

2) 25 cc wurden mit Eisenchlorid und Salzsäure ohne Bisulfitzusatz destillirt: gefunden 99,4 % Jod.

Es ist also anzunehmen, dass das untersuchte Jod chlorfrei war, und die Differenz von 0,13 % den Versuchsfehlern zuzuschreiben ist.

3) 25 cc wurden mit 5 cc Natriumhypochloridlösung (die gleiche Menge mit $\text{KJ} + \text{HCl}$ versetzt erforderten 4,65 cc Thiosulfat vom Titer 100 cc = 1,290 g Jod) und 5 cc Eisenchloridlösung ohne Zusatz von schwefliger Säure destillirt. Gebraucht 21,02 cc Thiosulfatlösung vom gleichen Titer statt 22,0 wie in den vorigen Versuchen. Daraus würden sich 95,0 % Jod berechnen.

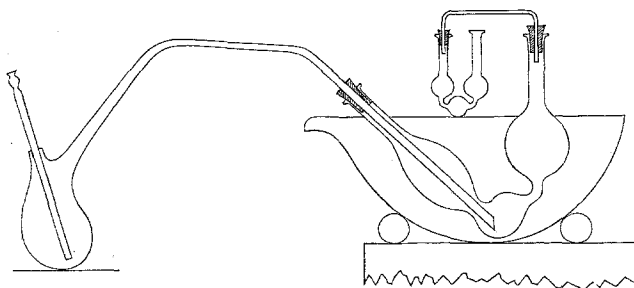
Es wurden 0,98 cc Thiosulfatlösung zu wenig gebraucht; das unterchlorigsaure Natron hatte also nur ungefähr den fünften Theil so viel Jod, als seiner Stärke entsprach, zu Jodsäure oxydirt und der Bestimmung entzogen. Immerhin ist dadurch eine bedeutende Differenz entstanden.

4) 25 cc wurden mit denselben Reagentien, aber vor Zusatz des Eisenchlorids mit 1 cc obiger Bisulfitlösung versetzt. Gefunden 99,4 % Jod. Also ist auch in diesem Falle die Wirkung des Hypochlorits durch schweflige Säure aufgehoben worden.

Jodbestimmungsapparat II.

Den Apparat I habe ich später nach zwei Richtungen hin verbessert. Erstens habe ich der Retorte ein Glasrohr eingefügt, durch welches während der Destillation Kohlensäure (aus einem Kipp'schen Apparate) oder ein anderes indifferentes Gas geleitet wird und durch welches man auch die Fällung mittelst eines kleinen Trichters vornimmt. Zweitens habe ich dem Hauptabsorptionsrohr eine andere Gestalt gegeben, wie aus Figur 34 ersichtlich ist. Der Zweck dieser neuen

Fig. 34.



Vorrichtung und Anordnung ist der, dass der Schenkel der Retorte während der Destillation in die vorgelegte Jodkaliumlösung hineintaucht, also die übergehenden Dämpfe nicht erst den leeren Raum zwischen der Ansatzstelle der Vorlage und der Flüssigkeitsoberfläche zu passieren haben. Es sublimirt dann nämlich immer etwas Jod auch nach rückwärts in den Hals der Vorlage hinein und bei einigermaassen grossen Jodmengen oder nicht genügend starker Abkühlung können diese Dämpfe dann selbst den verbindenden Kautschuk erreichen. Dies wird durch die neue Vorlage vermieden, namentlich wenn man die vorgelegte Jodkaliumlösung so concentrirt anwendet, dass sie auch das übersublimirende feste Jod sofort löst. Die Dimensionen der mittleren Kugel sind so gewählt, dass dies der Fall ist, wenn man nicht mehr Wasser anwendet, als dass die Lösung die Kugel bis zu beiden Verengerungsstellen erfüllt und man wenig mehr als die ungefähr berechnete Menge Jodkalium hineinthut. Bei Herstellung des Apparates und beim Aufstellen desselben hat man darauf zu achten, dass die zweite Verengerungsstelle während der Destillation etwas höher stehen soll als die erste; andernfalls treten die Gase in die erste Kugel zurück, es findet dann also kein genügender Abschluss zwischen der ersten und zweiten statt. Es ist das ein ähn-

liches Princip, wie es in dem Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsapparat durchgeführt ist, nur dass bei meinem Apparat die Dämpfe gleich in die zweite Kugel eintreten.

Nach beendigter Destillation lässt man im Kohlensäurestrom etwas erkalten. Die Flüssigkeit lässt sich aus einer so, oder wie in Apparat I geformten Vorlage sehr bequem ausgießen und nachspülen, besser als aus einem U-förmigen Kugelapparat. Ein solcher oder besser ein V-förmig aus einander gebogener liesse sich bei meiner Retorte II ebenfalls anbringen, sobald man kein Jod, sondern Chlor abdestillirt, welches weit weniger als ersteres auf Kautschuk einwirkt; es hätte dies den Vortheil, dass man die Vorlage tiefer in das Kühlwasser eintauchen lassen kann, und dieses eventuell nicht zu erneuern oder mit Eis zu kühlen braucht. Man würde dann dem Schenkel der Retorte eine senkrechte oder nahezu senkrechte Stellung geben, was aber bei Anfertigung des Apparates vorgesehen sein müsste.

Sind die Substanzen, welche man der jodometrischen Analyse unterwerfen will, unlöslich, so ist dennoch der Apparat II auch für diese brauchbar, falls man erstens die in die Retorte eingesetzte Röhre von genügender Weite macht, um die Substanz einfüllen zu können und zweitens dieselbe mit ihrem Ende dem Boden der Retorte nicht zu nahe ist.

Von den vielen Bestimmungen, die ich mit diesem zweiten Apparat ausgeführt habe, will ich nur zwei anführen.

I. Die Analyse eines chlorhaltigen Jodes.

A. 3,131 g Substanz wurden direct mit Jodkalium gelöst. Gefunden 98,45 % Jod.

B. 1) 3,100 g Substanz wurden mit Kalilauge auf 500 cc gelöst, davon 50 cc in die Retorte gebracht, mit 10 cc Penot'scher Lösung von arseniger Säure gemischt (enthaltend im Liter 4,425 g As_2O_3 entsprechend 11,35 g Jod), dann angesäuert und 5 cc oben genannter Eisenchloridlösung zugegeben. Gefunden: 97,6 % Jod; aus der Differenz von 0,85 % mit der directen Bestimmung berechnet sich ein Chlorgehalt von 0,24 %.

2) 3,137 g Substanz wurden mit Kalilauge auf 250 cc gelöst. Davon 25 cc ebenso behandelt. Gefunden: 97,65 % Jod, berechnetes Chlor 0,23 %.

Von derselben Sendung wurde von meinem Collegen Herrn Dr. Henking eine gewichtsanalytische Bestimmung ausgeführt, durch Reduction mit schwefliger Säure, Fällung mit Silbernitrat, Abfiltriren und Wägen des Niederschlages und Erhitzen eines aliquoten Theiles desselben im Chlorstrom. Dieselbe ergab:

1) 97,5 % Jod und 0,26 % Chlor.

2) 97,75 « « « 0,25 « «

also eine sehr gute Uebereinstimmung mit der Maassanalyse.

II. Analyse von reinem chlorsaurem Kali nach der Bunsen'schen Methode durch Destillation mit Salzsäure.

1,9953 g reines trockenes chlorsaures Kali wurden in 500 cc Wasser gelöst, davon 25 cc in die Retorte gebracht, mit 10 cc Wasser verdünnt, 18 cc concentrirte Salzsäure (38procentig) zugegeben und destillirt. Zur Absorption wurde die Lösung von 3 g Jodkalium benutzt. Gefunden: a) 99,8 %, b) 100,0 % KClO_3 .

Demnach ist es entgegen den Angaben von Finkener*) wohl möglich auf diese Weise Chlorsäure in Chloraten zu bestimmen.

Verluste könnten auf dreierlei Weise eintreten:

1) Durch unvollständige Zersetzung, wenn man nicht lange genug erhitzt oder die Salzsäure nicht concentrirt genug ist.

2) Durch die Kautschukverbindung. Bei Substanzen, die mit Salzsäure nur Chlor entwickeln, ist der hierdurch etwa eintretende Verlust meist verschwindend klein. Bei Chloraten entstehen aber ausser Chlor noch als Zwischenproducte Anhydride der verschiedenen Chlorsäuren und diese sind es, welche heftiger auf Kautschuk einzuwirken scheinen, als das freie Chlor. Bei meinen Apparaten wird jedoch diese Fehlerquelle ganz vermieden und daher eine theoretisch genaue Bestimmung ermöglicht.

3) Könnten wirksame Gase unabsorbirt durch die Vorlage gehen. Dieser Fehler ist im Allgemeinen wohl am wenigsten zu befürchten; indessen ist es möglich, dass Chlorate auch hierzu leichter Veranlassung geben als andere Chlorentwickler. Bei meinem Apparat ist auch dieser Fall nicht eingetreten.

Zur Chlorkalkanalyse.

Gelegentlich machten wir die Beobachtung, dass eine Chlorkalkbestimmung nicht unwesentlich zu niedrige Resultate ergab, weil, wie

*) H. Rose's Handb. d. analyt. Chem., II. Bd., 612.

sich nachher herausstellte, das dazu verwandte destillierte Wasser Spuren von Anilin und andere Verunreinigungen enthielt. Ich habe auch festzustellen versucht, wie viel Anilin in dem Wasser enthalten gewesen sein musste, um den beobachteten Verlust an wirksamem Chlor herbei zu führen; doch ist dies wohl nicht von allgemeinerem Interesse. Immerhin geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass man bei der Analyse des Chlorkalkes ganz besonders auf die Reinheit des zu verwendenden Wassers zu sehen habe, namentlich in Fabriken, wo solche Fälle wie dieser eintreten können. Ich bemerke noch, dass anilinhaltiges Wasser auf Jod in saurer Lösung, also zum Beispiel auf eine mit Jodkalium und Salzsäure in genügender Menge versetzte Chlorkalklösung, gänzlich ohne Einfluss ist, wenigstens in kürzeren Zeiträumen, wie sie bei der Analyse in Betracht kommen, dagegen wird eine neutrale Jodlösung davon ebenfalls stark tangirt.

Zur jodometrischen Bestimmung der Hyperoxyde des Mangans und des Blei's.

Eine diesbezügliche Methode, welche ich als sehr brauchbar und praktisch gefunden habe, ist von W. Diehl*) veröffentlicht worden. Sie beruht darauf, dass die künstlich gewonnenen, fein vertheilten Hyperoxyde, insbesondere der Weldonschlamm, beim Digeriren mit Jodkalium und Essigsäure unter Freiwerden der entsprechenden Menge Jod zersetzt werden, während das in ihnen etwa enthaltene Eisenoxyd unter diesen Umständen (bei alleiniger Gegenwart von Essigsäure als freier Säure), wie schon länger bekannt ist, kein Jod abscheidet. Beleganalysen hat Diehl nur für Manganhyperoxyd veröffentlicht und angedeutet, dass die Methode beim Bleisuperoxyd ebenfalls anwendbar sei, wenn man die nöthige Menge essigsaures Natron zufügt, wodurch das sich sonst ausscheidende Jodblei gelöst wird. Ich kann dies bestätigen, habe aber gefunden, dass es nicht nöthig ist zu erwärmen, weder beim Weldonschlamm noch beim Bleisuperoxyd, sondern dass sich die Lösung schon in der Kälte vollzieht.

Die beim Bleisuperoxyd anzuwendende Menge essigsauren Natrons ist eine sehr grosse. Als Vorschrift kann ich angeben, dass man ungefähr die 8- bis 10-fache Menge des zugesetzten Jodkaliums nehme; man wird sich also vor einem grossen Ueberschuss des letzteren hüten

*) Dingler's polyt. Journal, 246, 196.

müssen und gut thun, die zur Zersetzung und zur Lösung des ausgeschiedenen Jodes nöthige Menge ungefähr zu berechnen, dabei annehmen, dass das gelöste Jodblei in letzterer Beziehung denselben Effect hat wie das Jodkalium. Ich habe darin keinen Unterschied bemerken können. Beim Zusatz von Jodkalium zu einer nahezu gesättigten Jodbleilösung (in essigsaurem Natron) wird wieder Jodblei ausgefällt. Da beim Lösen einer so grossen Menge essigsauren Natrons eine bedeutende Abkühlung stattfindet, so muss man, um die Lösung zu beschleunigen und die Flüssigkeit schnell auf eine mittlere Temperatur zu bringen, den Kolben, in dem man die Operation vornimmt, einigemal in warmes Wasser tauchen. Es ist nöthig, sowohl die Essigsäure als das essigsaure Natron mit einigen Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung auf ihre Reinheit zu prüfen. Ist die Essigsäure sehr stark (90—100 procentig), so muss man sie vorher auf ungefähr die Hälfte verdünnen, da erstere, auch wenn sie völlig rein ist, in dieser Concentration Kaliumpermanganat entfärbt.

Es wurden nach dieser Methode beim Bleisuperoxyd in Teigform stets sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten; zum Beispiel:

1) 4,716 g Substanz wurden mit 12 g Jodkalium, 90 g essigsaurem Natron und Essigsäure (aus freier Hand) versetzt und auf 250 cc gebracht; gefunden: 42,45 % PbO_2 .

2) 5,497 g wurden mit 12 g Jodkalium, 120 g essigsaurem Natron und Essigsäure auf 500 cc gebracht; gefunden: 42,47 % PbO_2 .

Ein besonderer Vortheil dieser Methode ist der, dass ein Gehalt an Salpetersäure, beziehungsweise salpetersauren Salzen, wie er namentlich bei aus Mennige dargestelltem Bleisuperoxyd vorkommen kann, ohne Einfluss auf die Bestimmung ist, was nicht erst bewiesen zu werden braucht. Das ist bei der Bunsen'schen Methode der Destillation nicht der Fall, wie wir gelegentlich beobachtet haben. Wir hatten bei einer Reihe von Untersuchungen regelmässig Differenzen von 2—5 % Bleisuperoxyd, sowohl mit dem angegebenen Werthe als der Bestimmungen unter einander. Wir fanden, dass die fraglichen Teige deutliche Mengen Salpetersäure enthielten. Niedrigere und ganz gleichmässige Zahlen wurden erhalten, wenn wir die concentrirte Salzsäure auf etwa die Hälfte verdünnten, höhere und durchaus ungleichmässige, sobald die Salzsäure concentrirt angewandt wurde. Wir haben diese Sache nicht weiter verfolgt, theils weil die Ursache zu diesen Differenzen von da ab in Wegfall kam, theils weil ich bald darauf in der besprochenen Methode mit

Essigsäure und essigsaurem Natron ein einfacheres und sichereres Verfahren fand, welches diesen Fehler gänzlich ausschliesst.

Nach privaten Mittheilungen ist die Beobachtung, dass salpetersaure Salze bei der Bleisuperoxydbestimmung nach Bunsen störend wirken und zu bei weitem zu hohen Resultaten Veranlassung geben, wenn man concentrirte Salzsäure dabei benutzt, wie dies früher vereinbart gewesen ist, auch schon von anderer Seite gemacht worden und zwar bei Analyse festen Bleisuperoxydes. Die Umstände drängten hier zu der Ueberzeugung, dass der Fabrikant mit dieser Eigenschaft der Nitate vertraut war und sie zu einer absichtlichen Täuschung benutzt hatte. Da solche Vorkommnisse sich wiederholen könnten, habe ich gelegentlich auf diesen Punkt aufmerksam machen wollen.

Die Diehl'sche, von mir modificirte Methode ist auch vorzüglich anwendbar bei Mennige. Während gefälltes Bleisuperoxyd, wie es jetzt meist hergestellt wird, sich in sehr fein vertheiltem Zustande befindet und daher von Salzsäure beim Erwärmen leicht und schnell vollständig zersetzt wird, scheint dies bei Mennige meist nicht der Fall zu sein, so dass man zu niedrige Zahlen erhält. Dagegen geht Mennige mit Jodkalium, Essigsäure und der genügenden Menge essigsauren Natrons überraschend schnell und vollkommen in Lösung. So fand ich in einem Versuche nach der Bunsen'schen Methode nur 62,0 % Pb_3O_4 , dagegen nach der andern 70,03 %. Man muss bei der Mennige eine im Verhältniss zum Jodkalium noch etwas grössere Menge essigsaures Natron anwenden als beim Bleisuperoxyd, da relativ mehr Jodblei entsteht. Diese Methode dürfte die einfachste, genaueste und eleganteste zur Bestimmung des rothen Bleioxydes Pb_3O_4 in der Mennige sein.

W. Diehl hat es versucht, seine Methode auch auf Braunstein anzuwenden. Dieser wird aber nach seiner Angabe selbst in feinst vertheiltem Zustande von Jodkalium und Essigsäure, auch beim Digeriren in der Wärme, nicht vollständig aufgeschlossen. Nach einem modificirten Verfahren, glaube ich, wäre es aber wohl möglich, die Destillation mit Salzsäure zu umgehen und dennoch die Wirkung des Eisenoxydes auszuschliessen. Man müsste nämlich erst mit Salzsäure und Jodkalium, wenn nöthig unter Erwärmen, zersetzen und dann essigsaures Natron zugeben. Dies setzt aber voraus, dass nicht nur Eisenoxyd, beziehungsweise Oxydhydrat bei alleiniger Gegenwart von Essigsäure (ohne freie Mineralsäure) kein Jod aus Jodkalium frei macht, sondern auch, dass die Reaction zwischen Eisenoxydsalzen und Jodkalium, wodurch bekannt-

lich Eisenoxydulsalz und freies Jod entsteht, durch Zusatz von essigsaurem Natron in genügender Menge vollständig umkehrbar ist. Dies zu untersuchen und unter welchen Umständen es der Fall ist, ist allein an und für sich schon interessant und wichtig genug. Ich habe darüber folgende Versuche ausgeführt.

Von einer Eisenchloridlösung, welche in 100 cc 2,83 g festes Eisenchlorid ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 10 \text{H}_2 \text{O}$) enthielt, wurden 10 cc mit 10 cc Normal-Salzsäure auf 1 Liter verdünnt. (Gesamtsäure, freie und gebundene, darin: 100 cc = 5 cc Normallauge).

I. Davon wurden 50 cc mit 3 g Jodkalium versetzt, mit Wasser auf nahezu 100 cc verdünnt, im geschlossenen Kölbchen 20 Minuten auf 60–70° C. erwärmt, erkalten lassen und auf genau 100 cc aufgefüllt.

1) 20 cc jodometrisch titirt verbrauchten 1,08 cc Thiosulfatlösung (Titer 100 cc = 1,317 g Jod).

2) 20 cc + 0,2 g essigsaures Natron + 50 cc Wasser ohne zu erwärmen verbrauchten 1,08 cc Thiosulfatlösung; also hat in der Kälte und ohne Jodüberschuss keine Umkehrung stattgefunden.

3) 25 cc einer Jodlösung verbrauchten für sich 24,5 cc Thiosulfat. 20 cc der verdünnten Eisenchlorid-Jodkaliumlösung + 0,2 g essigsaures Natron + 25 cc Jodlösung in der Kälte: = 25,4 cc Thiosulfat; davon ab 24,5 cc für die Jodlösung, bleibt für die Eisenchlorid-Jodkaliumlösung 0,9 cc Thiosulfat. Demnach ist bei grossem Ueberschuss von Jod in der Kälte auch nur ein kleiner Theil der Umkehrung vor sich gegangen.

4) 20 cc Eisenchlorid-Jodkaliumlösung + 0,5 g essigsaures Natron + 25 cc Jodlösung + 45 cc Wasser im geschlossenen Kölbchen (mit eingeriebenem Glasstopfen und verbunden) etwa 10 Minuten auf 70° C. erwärmt, erkalten lassen = 24,42 cc Thiosulfat. Also ist beim Erwärmen das Jod wieder absorbiert worden.

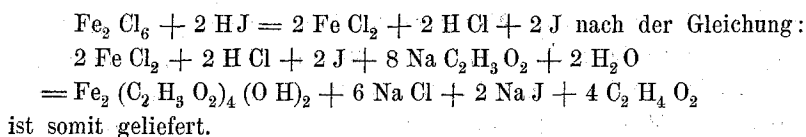
5) Der Rest der Eisenchlorid-Jodkaliumlösung (20 cc) mit 0,2 g essigsaurem Natron und etwas Wasser (zum Ausspülen der Pipette) einige Minuten durch heisses Wasser erwärmt. Es findet sofort eine Abscheidung von basisch essigsaurem Eisenoxyd statt. Nach dem Erkalten mit Stärkelösung versetzt, enthielt dieselbe noch eine Spur Jod, aber nur entsprechend 0,02 cc Thiosulfat (100 cc = 1,317 g Jod). Also war auch in diesem Falle eine so gut wie vollkommene Umkehrung eingetreten.

II. 50 cc der Lösung (10 cc concentrirter Eisenchloridlösung + 10 cc Normalsalzsäure auf 1 Liter) mit 3 g Jodkalium und 10 cc

Wasser im geschlossenen Kölbchen 10 Minuten auf 70° C. erwärmt, erkalten lassen, = 5,48 cc Thiosulfat.

III. 50 cc derselben Lösung mit 3 g Jodkalium und 10 cc Wasser ebenso behandelt, nach dem Erkalten mit 1 g essigsauerm Natron und 25 cc Wasser in derselben Weise nochmals 15 Minuten auf 70° C. erwärmt. Es beginnt sofort wieder die Abscheidung von basisch essigsauerm Eisenoxyd. Nach dem Erkalten mit Stärkelösung versetzt, tritt eine ziemlich starke Bläuung ein, dieselbe verschwindet aber schon beim Zusatz von 0,11 cc Thiosulfat.

Der Beweis der Umkehrbarkeit der Reaction:



Um auf die Analyse des Braunsteins zurückzukommen, so müsste man also die Lösung der mit Salzsäure und Jodkalium unter Erwärmen im geschlossenen Gefäss zersetzten Substanz nach dem Erkalten mit einer genügenden Menge essigsaueren Natrons wieder bis zur Ausscheidung des basisch essigsaueren Natrons erwärmen. Ob diese Methode genügende Vortheile gegenüber anderen bietet, wäre freilich noch die Frage.

Jodometrische Bestimmung des Eisenoxyduls.

Es erübrigt mir nur noch die Anwendung dieses Principes auf ein Eisenoxydulsalz selbst zu machen.

Von einer Ferrosulfatlösung, hergestellt durch Lösen von 200 g Eisenvitriol unter Zusatz von Schwefelsäure auf 1 Liter, die aber nach der jetzigen Bestimmung nur noch 189,6 g $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ im Liter enthielt, wurden 50 cc auf 500 cc verdünnt.

1) 25 cc mit Kaliumpermanganat titirt

$$= 20,95 \text{ cc (Titer } 100 \text{ cc} = 0,8017 \text{ g Jod),}$$

$$= 0,2161 \text{ g Jod.}$$

2) 25 cc alkalimetrisch mit Methylorange = 3,2 cc Normalkalilauge (dies zur Berechnung des essigsaueren Natrons).

3) Da ich es in diesem Falle für zweckmässiger hielt wegen der grösseren Menge von entstehendem Eisenoxydsalz das überschüssige Jod durch Destillation überzutreiben und deshalb eine möglichst geringe Menge Jodkalium in der Flüssigkeit bleiben sollte, wandte ich als jod-

liefernde Substanzen jodsaures Kali und etwas mehr als die berechnete Menge Jodkalium an.

20 cc einer Lösung von jodsaurem Kali mit Jodkalium und Salzsäure versetzt

= 38,6 cc Thiosulfat (vom Titer 100 cc = 1,317 g Jod),
entsprechend 0,507 g Jod.

Daraus berechnet sich die zur Umsetzung nöthige Menge Jodkalium zu 0,665 g für 20 cc Kaliumjodatlösung.

4) 20 cc verdünnte Eisenoxydullösung + 20 cc jodsaures Kali + 2 cc Normalschwefelsäure + 0,75 g Jodkalium + 1 g essigsaures Natron (berechnet 0,7 g) und etwas Wasser in den Jodbestimmungsapparat II gebracht und vorsichtig bis etwa zur Hälfte abdestillirt. Es bildet sich beim Anwärmen bald eine dünnbreiige Masse von basisch essigsaurem Eisenoxyd. Man muss langsam erhitzen und Acht geben, dass nichts übersteigt, da die Masse im Anfange etwas schäumt.

Gefunden: 25 cc Eisenoxydullösung = 0,2145 g Jod, also fast genau dieselbe Menge, die aus dem verbrauchten Kaliumpermanganat berechnet wurde.

5) Derselbe Versuch wurde wiederholt, nur unter Zugabe von 2 cc Essigsäure, enthaltend etwa 1,15 g $C_2H_4O_2$. Es wurde etwa $\frac{2}{3}$ abdestillirt; die Gefahr des Ueberschäumens war hier im Anfang noch etwas stärker.

Gefunden: 25 cc Eisenoxydullösung = 0,2157 g Jod.

Statt abzudestilliren wird man auch, wie in den vorhergehenden Versuchen mit Eisenchlorid, die Eisenoxydullösung in einem Kölbchen mit eingeriebenem Stöpsel, der festgebunden wird (am besten mittelst eines übergelegten und fest gezogenen Gummistreifens) unter Zusatz einer abgemessenen Menge überschüssiger Jodlösung (oder auch Kaliumjodat, Jodkalium und eventuell einer Säure) und einer genügenden Menge essigsauren Natrons bei 60—70° digeriren und den Ueberschuss an Jod nach dem Erkalten und, wenn erforderlich, nach Zugabe von Wasser direct titriren können, wobei natürlich Stärkelösung unerlässlich ist. Zur besseren Dichtung des eingeriebenen Stöpsels während des Erwärmens mit Jod empfiehlt es sich hier, wie in ähnlichen Fällen, denselben mit etwas reinem Glycerin einzuschmieren, auf welches Jod ohne Wirkung ist.

Somit wären jetzt die Grundlagen für eine neue Bestimmung des Eisenoxyduls auf jodometrischem Wege gegeben, die unter Umständen sehr willkommen sein dürfte. Gesetzt man habe Eisenoxyd und Oxydul

zusammen in salzsaurer Lösung, wie dies ja häufig vorkommt, die nicht so gut geeignet ist zur Titration des Oxyduls mit Kaliumpermanganat wie eine schwefelsaure, so wird man doch ohne Schwierigkeit das Oxydul darin bestimmen können und gleichzeitig in einer anderen Operation das Oxyd, beide auf jodometrischem Wege und mit derselben Maassflüssigkeit. Die Verhältnisse im einzelnen Falle wird sich Jeder leicht selbst zurecht legen können.

Zur jodometrischen Bestimmung des Eisenoxyds.

Beiläufig möchte ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, kleine Mengen Eisenoxyd in mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossenen Aschen auf jodometrischem Wege zu bestimmen, weder direct durch Digeriren mit Jodkalium, noch nach der Methode mit Zinnchlorür und Jodlösung. Die Reduction mit Zink und Bestimmung des Eisenoxyduls mit Kaliumpermanganat war hier nicht zu umgehen, es sei denn, dass man das Eisenoxyd erst ausgefällt und vom Kaliumsulfat getrennt hätte.

Zum Schluss sage ich noch den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., wo ich diese Arbeit ausgeführt habe, besten Dank.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks im Boden nach der azotometrischen Methode.

Von

Dr. Anton Baumann,

Privatdocent an der Universität München.

Vor mehreren Monaten veröffentlichte ich in den »Landwirthschaftlichen Versuchsstationen« eine ausführliche Untersuchung über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden. *) Die drei gebräuchlichen Methoden (von Schlösing, von Boussingault und die azotometrische Methode) wurden geprüft und die Fehler jeder einzelnen dargelegt. Es stellte sich hierbei heraus, dass nur die Methode von Boussingault (Austreiben des Ammoniaks mit Magnesia usta in der Siedhitze) unter ganz bestimmten und nothwendigen Abänderungen vollkommen zufrieden-

*) Landw. Vers. Stat. **33**, 247. „Ueber die Bestimmung des im Boden enthaltenen Ammoniakstickstoffes und über die Menge des assimilirbaren Stickstoffes im unbearbeiteten Boden.“