

Kaliumjodid zu hohe Resultate erhält, und neuerdings eine Abänderung meines Verfahrens vorschlägt¹⁾).

Bei der jodometrischen Chlorsäurebestimmung durch unmittelbare Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von Kaliumjodid auf die Chloratlösung bei gewöhnlicher Temperatur werden also nach übereinstimmenden Angaben ungenaue, infolge der stattfindenden Nebenreaktion zu hohe Resultate erhalten, wenn der Luftfehler nicht ausgeschaltet wird. Bei der unter ähnlichen Bedingungen durchzuführenden Arsensäurebestimmung stimmen die Literaturangaben über den Einfluss des «Luftfehlers» auf den Reaktionsverlauf nicht überein. Wohl können nach den neueren Arbeiten bei Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der jodometrischen Arsensäurebestimmung (bei gewöhnlicher Temperatur) auch ohne Ausschaltung des «Luftfehlers» befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Doch fehlt eine Erklärung dafür, dass die nach Kurt Böttger und Wilhelm Böttger bei Einwirkung von Luftsauerstoff auf Kaliumjodidlösung in Gegenwart von Salzsäure beobachtete, relativ erhebliche Jodabscheidung bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten jodometrischen Arsensäurebestimmung keinen durch den «Luftfehler» bewirkten Überwert ergeben hat.

Bemerkung zu der Abhandlung über die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und stark sauren Jodidlösungen usw. von Hugo Ditz.

Von

W. Böttger.

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Zu der vorstehenden Abhandlung, die mir durch das besondere Entgegenkommen von Herrn Professor Fresenius in der Fahnkorrektur zugänglich gemacht worden ist, möchte ich folgendes bemerken.

¹⁾ Vergl. auch E. C. Wagner, Ind. Eng. Chem. **17**, 1183 (1925); durch Chem. Ztrbl. **97**, I, 1239 (1926). der eine Anzahl von Methoden zur Chloratbestimmung, darunter auch einige jodometrische, nachgeprüft hat. Vor einigen Jahren habe ich im Rahmen einer Studie über die chlorometrischen, bromometrischen und jodometrischen Methoden zur Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat gemeinschaftlich mit Rudolf May die jodometrische Chloratbestimmung nach den verschiedenen vorgeschlagenen Ausführungsarten einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, über deren Ergebnisse in nächster Zeit berichtet werden soll.

Ich bedaure lebhaft, dass wir von der Abhandlung des Herrn Ditz mit H. Knöpfelmacher nicht Kenntnis gehabt haben, und dass diese Arbeit von uns nicht berücksichtigt worden ist. Der Grund ist, dass sie in dem Buche von H. Beckurts: «Die Methoden der Maßanalyse» gar nicht erwähnt ist und dass aus den Angaben in A. Classens «Theorie und Praxis der Maßanalyse» nicht hervorgeht, dass die genannten Herren sich mit dem Einfluss des Luftsauerstoffs näher beschäftigt haben.

Wenn über den Einfluss des Luftsauerstoffs bei jodometrischen Titrationen Abweichungen in den Angaben verschiedener Autoren bestehen, so ist das nach unseren Erfahrungen nicht überraschend. Es spielt dabei schon die Art der Endpunktsbestimmung — ob auf einen blassroten Farbton oder auf Entfärbung titriert wird — eine Rolle. Im letzteren Falle wird sehr leicht übertitriert, d. h. es werden zu grosse Jodmengen gefunden. Weiterhin kommt es auf die Beschaffenheit der verwendeten Salzsäure an (vergl. weiter unten).

Bei der Bestimmung kleiner Arsensäuremengen ist von uns aber tatsächlich ein Überwert festgestellt worden. Es sei in dieser Beziehung auf die auf S. 106 der II. Abhandlung¹⁾ angeführten Resultate verwiesen. Der Mehrverbrauch mit 0,5 g KJ und bei einstündigem Stehenlassen beträgt 0,15 ccm $\frac{2}{10}$ -Thiosulfatlösung. Allerdings ist das Mehr an Jod viel kleiner als bei dem auf S. 210 der III. Abhandlung²⁾ angeführten Versuche mit 0,5 g KJ nach 15 Minuten erhaltenen Menge Jod (entsprechend 0,42 ccm Thiosulfatlösung). Es kann sehr wohl sein, dass dieser Unterschied auf den Gehalt der Salzsäure an Chlor zurückzuführen ist. Es ist in derselben Abhandlung auf S. 212/213 deutlich gesagt, dass der Luftfehler sich aus der Reaktion: Sauerstoff + HJ und Sauerstoff + HCl zusammensetzt, wobei über die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Chlorbildung (in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure) nichts bekannt ist. Weil die Trennung dieser beiden Vorgänge mit recht grossen Schwierigkeiten verbunden ist, haben wir uns schliesslich darauf beschränkt, zu zeigen, wie die Störung durch den Luftsauerstoff vermieden werden kann, und sehen unsere Angaben durch die von O. Wintersteiner im Laboratorium von Professor Pregl-Graz: «Über eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen» ausgeführte Untersuchung [Mikrochemie 4, 155 (1926)] bestätigt.

¹⁾ Diese Ztschrft. 70, 97 (1927).

²⁾ Diese Ztschrft. 70, 209 (1927).

Seit längerer Zeit schenken wir gerade dieser Seite besondere Beachtung mit dem Erfolge, dass «unerklärliche» Schwankungen in den Titrationsergebnissen nicht mehr auftreten.

Nach meinem Dafürhalten müsste bei weiteren Versuchen zur Aufklärung der noch bestehenden Unklarheiten vor allem darüber Aufschluss gesucht werden, mit welcher Geschwindigkeit und in welchem Ausmaße die Bildung von Chlor aus Salzsäure und Sauerstoff vor sich geht. Denn davon hängt es ab, wieviel Chlor in einer bestimmten Salzsäure enthalten ist und demgemäß, um wie viel der eigentliche Luftfehler höher ausfällt, wenn das Chlor durch vorheriges Auskochen der Salzsäure nicht entfernt worden ist.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Über Schmelzpunktsbestimmung. Die Bestimmung der Schmelzpunktconstanten erreicht teilweise noch nicht die geforderte Genauigkeit, wie die sich in der Literatur häufig ergebenden Differenzen zeigen. Eine Reihe von Arbeiten befasst sich deshalb teils mit kritischer Nachprüfung der bekannten, allgemein gebräuchlichen Methoden, teils mit neuen oder abgeänderten Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes einzelner Substanzen oder ganzer Gruppen ähnlich zusammengesetzter Verbindungen.

E. Berl und A. Kullmann¹⁾ führen Schmelzpunktsbestimmungen von Fluoren und Phthalimid mit dem am meisten benutzten Schwefelsäureapparat nach Johannes Thiele²⁾ aus, indem sie bald das Schmelzpunktsröhrchen dem Strömungsschenkel zu- oder abgewendet am Thermometer befestigen, bald kleinere oder grössere Mengen Schwefelsäure in den Apparat geben, die Erhitzung an verschiedenen Stellen des Strömungsschenkels vornehmen und das Röhrchen mehr oder weniger tief in die Schwefelsäure eintauchen lassen. Den Verlauf der Strömungslinien beobachten die Verfasser an etwas pulverisierter Kohle, die sie in die Schwefelsäure streuen. Die gefundenen Werte weichen bei Fluoren bis zu 8°, bei Phthalimid bis zu 15° voneinander ab.

Zur Bestimmung hoher und niederer Schmelztemperaturen empfehlen die Verfasser einen Schmelzpunktsblock aus Reinkupfer von cylindrischer Form, der eine Gesamthöhe von 52 mm und einen Durchmesser von 38 mm hat. Der obere, 5 mm hohe Teil hat einen Durchmesser von 54 mm. Der Apparat besitzt vier Bohrungen für zwei Thermometer und zwei Schmelzpunktsröhrchen von verschiedener Weite. Durch

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 811 (1919). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **47**, 310 (1908).