Die Bestimmung der Persulfate.

Von

CHARLES A. PETERS und SETH E. MOODY.¹

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von NAMIAS, von der uns jedoch nur ein Auszug vorliegt,² wird angegeben, daß die Methode zur Analyse von Persulfaten durch Reduktion mit Ferrosalz und Bestimmung des Überschusses an letzterem keine genauen Werte ergibt. Es wird deswegen vorgeschlagen, das Persulfat 10—12 Stunden mit Jodkalium zu behandeln und das frei gemachte Jod durch Titration mit Thiosulfat zu bestimmen. GRÜTZNER³ hat kürzlich festgestellt, daß eine Lösung von arseniger Säure zur Bestimmung des Oxydationswertes der Persulfate geeignet ist; die Reaktion wird durch Wärme und durch Gegenwart von Alkalien beschleunigt. Eine Prüfung der Methoden von NAMIAS und GRÜTZNER hat uns dazu geführt, auch die von LE BLANC und ECKARDT⁴ vorgeschlagene, sowie die ältere Methode von MONDOLFO⁵ zu revidieren und zwar, um die Resultate aller dieser Methoden mit einander vergleichen zu können.

LE BLANC und ECKARDT⁶ haben durch Versuche festgestellt, daß in einem Gemisch von Persulfat mit einem hinreichenden Überschuß von Ferrosalz und Schwefelsäure beim Erhitzen auf 60—80° oder beim 10—12 stündigen Stehen das Persulfat reduziert wird, und daß die Menge des oxydierten Eisensalzes als Maß für die ursprünglich in der Lösung vorhandene Persulfatmenge angenommen

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Chem. Centrbl.* 1900, II, 806.

³ *Chem. Centrbl.* 1900, I, 835.

⁴ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 355—357.

⁵ *Chemiker Ztg.* 23, 699.

⁶ l. c.

werden kann. Auf diese Methode nimmt NAMIAS Bezug. MARSCHALL¹ stellte fest, daß Persulfate aus Jodkalium Jod freimachen und daß diese Reaktion durch die Wärme beschleunigt und durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur in geringem Maße beeinflusst wird. Auf dieser Reaktion basiert MONDOLFO² eine Methode zur Bestimmung der Persulfate, die darin besteht, daß man ein Gemisch des Persulfates mit Jodkalium in einer verschlossenen Flasche 10 Min. auf 60—80° erwärmt und dann das freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert. Das von NAMIAS³ vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Persulfate, welches ohne Kenntnis der MONDOLFO'schen Methode ausgearbeitet wurde, unterscheidet sich von der letzteren nur dadurch, daß die Einwirkung des Jods auf das Persulfat bei gewöhnlicher Zimmertemperatur erfolgt und 10—12 Stunden in Anspruch nimmt, worauf man die Bestimmung des freigemachten Jods mit Thiosulfat vornimmt.

Methode von Le Blanc und Eckardt.

Die bei unseren Versuchen verwendeten Reagenzien waren: eine Lösung von Ammoniumpersulfat mit 10 g Salz im Liter; eine saure Lösung von 20 g Ammoniumferrosulfat im Liter; eine annähernd $\frac{1}{10}$ Normallösung von Kaliumpermanganat und halb verdünnte Schwefelsäure. Der Titer der Kaliumpermanganatlösung wurde durch Vergleich mit einer Lösung von arseniger Säure festgestellt.⁴ Der Einfluß von Zeit, Temperatur und überschüssigem Ferrosalz wurde untersucht; die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

(S. Tabelle I, S. 328.)

Unter A sind die Resultate der Versuche zusammengestellt, bei denen das Gemisch von Persulfat, Ammoniumferrosulfat, Schwefelsäure und Wasser auf dem Wasserbade 10 Min. lang auf 60—80° erhitzt wurde. Unter B sind die Resultate der Versuche enthalten, bei denen das gleiche Gemisch 11 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb. Bei den unter C verzeichneten Versuchen wurde die Luft in dem Gefäß durch Kohlensäure ersetzt. Man sieht, daß die Resultate der drei verschiedenen Versuchsreihen gut mit einander

¹ *Journ. Chem. Soc.* 59, 771.

² l. c.

³ l. c.

⁴ GOOCH u. PETERS, *Journ. Sc. (Sill.)* 8, 125.

Tabelle I.
Volumen der Flüssigkeit 100 ccm.

Angew. Ammonpersulfat (10 g im Liter) ccm	Angew. Lsg. von (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ , 6 H ₂ O (20 g im Liter) in ccm	Verbrauchtes KMnO ₄ (ca. 1/10-n.) in ccm	Behandlung der Lösung	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , berechnet aus dem oxydierten Ferrosalz in g
A				
			10 Min. erhitzt	
12.5	25	2.11	auf 60—80°	0.1216
12.5	25	2.18	„ 60—80	0.1209
12.5	25	2.11	„ 60—80	0.1216
12.5	25	2.11	„ 60—80	0.1216
12.5	50	15.00	„ 60—80	0.1218
25.0	50	4.21	„ 60—80	0.2426
B				
			Stand 11 Std.	
12.5	26	1.89	bei 21—25°	0.1214
12.5	26	1.80	„ 21—25	0.1224
12.5	40	8.75	„ 21—25	0.1221
12.5	40	8.75	„ 21—25	0.1221
C				
			Stand 11 Std.	
12.5	40	8.75	bei 21—25°	0.1221
12.5	40	8.78	„ 21—25	0.1218

übereinstimmen; als Mittel dieser Versuche ergibt sich als Gehalt für 12.5 ccm der Persulfatlösung der Wert 0.1217 g Salz.

Es wurden blinde Versuche gemacht, um festzustellen, welche Menge von Ferrosalz in 11 Stunden durch die anderen außer dem Persulfat zugefügten Agenzien oxydiert wurden. Der Betrag der Oxydation in dieser Zeit war jedoch so gering, daß man ihn nicht feststellen konnte; wenn jedoch die Lösung 36 Stunden stehen blieb, so war eine geringe Oxydation zu beobachten, welche 0.0006 g Persulfat entsprach. Es betrug die Korrektur hiernach beim 11stündigen Stehen 0.0002 g, eine Zahl, die ihres geringen Betrages wegen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Tatsache, daß eine bemerkenswerte Oxydation des Ferrosalzes nicht stattfand, ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß die Lösung des Ferroammoniumsulfats vor der Feststellung des Titors eine Zeitlang gestanden hatte und so von allem aktiven Sauerstoff befreit war.

Methode von Grützner.

Bei der Prüfung des Gehaltes einer Persulfatlösung nach der Methode von GRÜTZNER¹ wird die Persulfatlösung mit einer Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt und mit Natriumhydroxyd zum Kochen erhitzt, abgekühlt, schwach mit Schwefelsäure angesäuert und sodann mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht; hierauf wird nach Zusatz eines größeren Überschusses des letzteren mit Jod die nicht oxydierte arsenige Säure zurücktitriert. Blinde Versuche, d. h. Versuche, bei denen das Gemisch von Arsenit und Alkalihydroxyd zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert, sodann mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht und mit Jod titriert wurde, zeigten einen Verlust von arseniger Säure gegenüber den Versuchen, bei denen das Gemisch nicht erhitzt worden war. Es wurden auch die Einflüsse verschiedener Proben von Natrium- und Kaliumhydroxyd und von einer Probe Kaliumkarbonat geprüft. Natrium- und Kaliumhydroxyd waren nach dem Alkoholverfahren hergestellt worden; Kaliumhydroxyd auch nach dem Bariumhydroxydverfahren und Natriumhydroxyd speziell aus Natriumkarbonat und Calciumhydroxyd.

In allen Fällen — ausgenommen beim Kaliumkarbonat — wurde eine größere oder geringere Oxydation beobachtet. Dieselben Proben von Kalium- und Natriumhydroxyd sowie von Kaliumkarbonat wurden in Abwesenheit der arsenigen Säure geprüft durch Auflösen in Wasser, Erhitzen der Lösung zum Sieden, Abkühlen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Zusetzen von Kaliumbikarbonat und Titrieren mit Jod ohne Stärkezusatz. In allen Fällen — ausgenommen beim Kaliumkarbonat — wurden die ersten Tropfen der zugesetzten Jodlösung entfärbt. Es waren 0.06—0.19 ccm erforderlich, um eine dauernde Jodfärbung hervorzurufen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

(S. Tabelle II, S. 330.)

Kaliumkarbonat kann nicht als Ersatz von Alkalihydroxyd benutzt werden; wenn man aber bestimmte Mengen von Hydroxyd verwendet, und wenn für die auch bei den blinden Versuchen eintretende Oxydation eine Korrektur angebracht wird, so kann man den wirklichen Betrag der Oxydation der arsenigen Säure durch das Persulfat berechnen. Tabelle III enthält die Werte, welche nach dem in dieser Weise korrigierten GRÜTZNER'schen Verfahren erhalten

¹ l. c.

Tabelle II.

Angew. Lsg. von Arsentri- oxyd in ccm	Angew. NaOH in g	Angew. KOH in g	Angew. K_2CO_3 in g	Zur Färbung erforderliche Jodmenge in ccm	Bemerkungen
		Arsenige Säure		Nr. 1.	
25	—	—	—	25.40	NaOH aus CaO_2H_2 , Durchschnitt aus 4 Versuchen
25	2	—	—	25.36	KOH mit Alkohol hergestellt
25	—	6	—	25.29	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
25	—	5	—	25.07	
		Arsenige Säure		Nr. 2.	
25	—	—	—	25.54	KOH mit Alkohol hergestellt
25	—	6	—	25.42	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
25	—	6	—	25.30	
25	—	—	6	25.56	NaOH mit CaO_2H_2 hergestellt
—	4	—	—	0.12	NaOH mit Alkohol hergestellt
—	6	—	—	0.06	KOH mit Alkohol hergestellt
—	—	6	—	0.06	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
—	—	6	—	0.19	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
—	—	2	—	0.07	
—	—	—	6	0.02	

worden sind. Ausserdem sind in derselben auch die nicht korrigierten Werte angeführt.

Tabelle III.

Angew. Lsg. von Ammon- persulfat in ccm	Angew. As_2O_3 in ccm	NaOH mit $Ca(OH)_2$ hergestellt in g	$(NH_4)_2S_2O_8$, berechnet aus dem verbrauchten Jod in g	$(NH_4)_2S_2O_8$ korrigiert nach den Blindversuchen in g
12.5	25	2	0.1223	0.1218
12.5	25	2	0.1223	0.1218
12.5	25	2	0.1225	0.1220
12.5	25	2	0.1229	0.1220

Der Durchschnittwert der korrigierten Zahlen giebt für 12.5 ccm der Persulfatlösung einen Gehalt von 0.1219 g Salz.

Methode von Mondolfo.

Bei einigen nach MONDOLFO's Verfahren ausgeführten Versuchen wurde ein Gemisch von 12.5 ccm Persulfatlösung und 1.0 g Kaliumjodid (das gesamte Volum betrug 25 ccm) in einer verschlossenen Flasche 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt und nach Abkühlen wurde das frei gemachte Jod mit Thiosulfat titriert. Es wurde zuerst ohne Stärke titriert, jedoch wurde nachher immer Stärke hinzugefügt, um die Beobachtungen zu verifizieren. Bei anderen Versuchen, die in ähnlicher Weise ausgeführt wurden, betrug das Gesamtvolumen 100 ccm und die Mischung wurde auf dem Wasserbade 10 Min. auf ungefähr 60—80° erwärmt. Das wiederholte Auftreten der Jodfarbe bei diesem Gesamtvolumen von 100 ccm zeigte deutlich, daß nur eine partielle Reduktion des Persulfats stattgefunden hatte.

Wenn jedoch das Gemisch bei einem Volumen von 100 ccm auf dem Wasserbade 30 Min. lang erwärmt wurde, so stimmten die Resultate mit denen überein, welche mit den Gemischen vom Gesamtvolumen von 25 ccm erhalten waren. Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind unter A und B der Tabelle IV zusammengestellt. Nachdem das Jod bei den unter A der Tabelle IV aufgeführten Versuchen mit Thiosulfat titriert worden war, wurde die Mischung mit Schwefelsäure versetzt und sofort erschien wieder eine Blaufärbung, woraus hervorgeht, daß sogar bei diesen Versuchen mit einem Volumen von 25 ccm die Reduktion des Persulfats unvollständig geblieben war. Diese Thatsache legte den Gedanken nahe, den Einfluß eines Zusatzes von Schwefelsäure auf den Verlauf der im übrigen nach MONDOLFO ausgeführten Reaktion zu studieren. Entsprechende Versuche wurden angestellt, die durchaus den bereits beschriebenen analog waren, ausgenommen daß bei denselben ein geringer Zusatz von Schwefelsäure gemacht wurde. Die Resultate derselben sind unter C in Tabelle IV aufgeführt.

Bei einem blinden Versuch unter Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure wurde eine geringe Jodmenge frei gemacht; wenn aber bei dem Versuch die Luft oberhalb der Flüssigkeit durch Kohlendioxyd verdrängt wurde, so war die Menge des auftretenden Jods gering. Die Resultate dieser blinden Versuche sind unter D in Tabelle IV

zusammengestellt. Man erkennt aus den Versuchswerten unter A und B dieser Tabelle, daß die von MONDOLFO angegebene Methode konstante Resultate liefert, unter der Voraussetzung, daß ein geringes Volumen angewandt wird und daß man längere Zeit erhitzt. Das momentane Auftreten der Jodfarbe beim Ansäuern mit Schwefelsäure zeigt jedoch, daß eine geringe Menge des Persulfats immer der Reduktion entgeht.

Tabelle IV.

Angew. Lösung von Persulfat in ccm	Angew. KJ in g	Zusatz von $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ in ccm	Volu- men in ccm	Zeitdauer des Erhitzens in Minuten	Erforderlich. Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\frac{1}{10}\text{-n.}$) in ccm	Be- rechnet $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in g
A						
12.5	1.0	—	25	10	10.65	0.1200
12.5	1.0	—	25	10	10.74	0.1210
12.5	1.0	—	25	30	10.73	0.1209
B						
12.5	1.0	—	100	10	9.89 ¹	0.1124
12.5	1.0	—	100	10	8.99 ¹	0.1013
12.5	1.0	—	100	30	10.70	0.1206
12.5	1.0	—	100	30	10.72	0.1208
12.5	1.0	—	100	30	10.72	0.1208
C						
12.5	1.0	0.05	25	30	10.78	0.1214
12.5	1.0	0.05	100	30	10.81	0.1218
12.5	1.0	1.0	100	30	10.81	0.1218
12.5	1.0	1.0	100	30	10.84	0.1221
D						
—	1.0	—	100	30	0.00	0.0000
—	1.0	1.0	100	30	0.07	0.0008
—	1.0	1.0	100	30	0.10	0.0011
—	1.0	1.0	100	30	0.03 ²	0.0003

Trotzdem ist es nicht empfehlenswert, bei diesem Verfahren Schwefelsäure zuzusetzen, weil dadurch Jod aus der Jodwasserstoffsäure frei gemacht werden kann, welche durch den Sauerstoff der Luft und den im Wasser gelösten Sauerstoff der Oxydation angesetzt ist. Als Durchschnittswert für 12.5 ccm der Persulfatlösung wurden nach der Methode von MONDOLFO bei den Versuchen, die unter A und B verzeichnet sind (die beiden ersten Versuche unter

¹ Es trat nochmals Jodfärbung auf.

² Über der Flüssigkeit befand sich CO_2 .

B sind nicht in Betracht gezogen), gefunden: 0.1207 g, während sich als Durchschnittswert der unter C verzeichneten Resultate nach Abzug der unter D angegebenen Korrektur 0.1208 g ergibt.

Methode von Namias.

Die von NAMIAS zur Bestimmung von Persulfaten angegebene Methode führten wir in der folgenden Weise aus: 12.5 ccm der Persulfatlösung wurden mit 1 g Kaliumjodid und soviel Wasser versetzt, daß bei einigen Versuchen im ganzen 25 ccm und bei anderen 100 ccm Flüssigkeit resultierten. Dieses Gemisch blieb 11 Stunden in einer geschlossenen Flasche stehen, und dann wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Nach der Titration blieb die Flüssigkeit noch eine Zeitlang stehen und 16 Stunden später wurde die blaue Färbung, welche bei den mit einem Volumen von 100 ccm Flüssigkeit angestellten Versuchen aufgetreten war, durch Thiosulfat entfernt. Beim weiteren Stehen trat dann keine Färbung mehr auf. Die Resultate dieser Versuche sind unter A in Tabelle V zusammengestellt. Unter B derselben Tabelle sind diejenigen Versuche verzeichnet, bei denen das Gemisch 20—25 Stunden stehen blieb; die Luft über der Flüssigkeit wurde bei einigen Versuchen durch Kohlensäure ersetzt. Obgleich bei einem blinden Versuch mit Kohlendioxyd kein Jod frei gemacht wurde, so scheint doch in ihrer Gegenwart das Persulfat etwas mehr Jod frei zu machen, als bei Abwesenheit derselben. Dieser Versuch legt natürlich den Gedanken nahe, den Einfluß von Säure zu studieren. Geprüft wurde die Wirkung der Schwefelsäure bei diesem Verfahren, welches im übrigen ganz nach NAMIAS ausgeführt wurde; auch hier wurde in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle V unter C zusammengestellt.

(S. Tabelle V, S. 334.)

Man erkennt aus diesen nach NAMIAS ausgeführten Versuchen, daß die Reduktion in der angegebenen Zeit, also in 10—12 Stunden durchaus unvollständig ist, wenn das Volum der Flüssigkeit nicht klein ist. Wenn die Versuche bei größerer Verdünnung ausgeführt werden, so muß die Zeit, während welcher sich die Reduktion vollzieht, vergrößert werden, damit sich weiterhin nicht nochmals eine Färbung zeigt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird mehr Jod frei gemacht, als bei Abwesenheit derselben; die Menge des abge-

Tabelle V.

Angew. Lösung von Persulfat in cem	Angew. KJ in g	Vol. der Flüssig- keit in cem	Zeitdauer des Stehens in Stunden	Atmosphäre über der Flüssigkeit	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , ber. aus d. Jodverbrauch nach 11 stündigem Stehen	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , ber. aus d. Jodverbrauch nachdem d. Flüssig- keit die in Spalte 4 angegebene Zeit gestanden hatte.
A						
12.5	1.0	25	26	Luft	0.1203	0.1203
12.5	1.0	25	26	„	0.1196	0.1196
12.5	1.0	100	26	„	0.1191	0.1207
12.5	1.0	100	26	„	0.1190	0.1209
B						
12.5	1.0	25	20	Luft	—	0.1211
12.5	1.0	25	24	„	—	0.1213
12.5	1.0	100	20	„	—	0.1211
12.5	1.0	100	24	„	—	0.1211
—	1.0	100	24	CO ₂	—	0.0000
12.5	1.0	25	20	CO ₂	—	0.1216
12.5	1.0	25	25	CO ₂	—	0.1214
12.5	1.0	100	20	CO ₂	—	0.1212
12.5	1.0	100	24	CO ₂	—	0.1217
C						
					H ₂ SO ₄ 1 : 1 cem	
12.5	1.0	25	25	Luft	1.0	0.1248
12.5	1.0	100	24	„	1.0	0.1220
12.5	1.0	100	24	„	1.0	0.1226
12.5	1.0	25	17	CO ₂	0.05	0.1217
12.5	1.0	25	24	CO ₂	0.05	0.1212
12.5	1.0	25	17	CO ₂	1.0	0.1222
12.5	1.0	25	23	CO ₂	1.0	0.1223
12.5	1.0	100	17	CO ₂	0.05	0.1214
12.5	1.0	100	24	CO ₂	0.05	0.1214
12.5	1.0	100	17	CO ₂	1.0	0.1214
12.5	1.0	100	24	CO ₂	1.0	0.1219
12.5	1.0	100	23	CO ₂	1.0	0.1220
—	1.0	25	20	Luft	1.0	0.0014
—	1.0	100	20	„	1.0	0.0006
—	1.0	25	24	CO ₂	1.0	0.0011
—	1.0	100	24	CO ₂	1.0	0.0003

schiedenen Jods ist gröfser, wenn die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat, als wenn sie durch Kohlensäure ersetzt ist, und das Volumen gering ist. Die unter ähnlichen Bedingungen bei blinden Versuchen frei gemachten Jodmengen sind natürlich gröfser, wenn die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat. Zieht man die Beträge, die im Mittel in einer Atmosphäre von Kohlensäure 0.0007 g Persulfat, in einer Luftatmosphäre 0.0010 g entsprechen, von den direkt gefundenen Werten ab, so findet man, dafs die Resultate in guter Übereinstimmung stehen mit den Werten, die sich bei Abwesenheit von Schwefelsäure ergeben. Offenbar trägt Zusatz von Schwefelsäure für den regelmässigen Verlauf und die Genauigkeit des Prozesses nichts bei. Es ergab sich als Mittelwert für den Gehalt von 12.5 ccm der Persulfatlösung nach der Methode von NAMIAS der Wert 0.1208 g.

Arseniat-Jodid-Methode.

Nach GOOCH und SMITH¹ kann man die Chlorate dadurch bestimmen, dafs man ein Gemisch des Chlorats mit einer bestimmten Menge einer Kaliumjodidlösung von bekanntem Gehalt, mit Arsenat und 20 ccm halb verdünnter Schwefelsäure kocht, so dafs man von einem Anfangsvolumen von 100 ccm auf ein Endvolumen von 35 ccm kommt. Die Differenz zwischen der Jodmenge, die zur Oxydation der gebildeten arsenigen Säure verbraucht wird, und der im Jodkalium ursprünglich vorhandenen Jodmenge giebt ein Mafs für die Menge des verwendeten Chlorats. Es ist von Interesse, zu bemerken, dafs Persulfate in ähnlicher Weise bestimmt werden können. Mischungen von 12.5 ccm der Persulfatlösung, 0.5 g Kaliumjodid, 2.3 g saurem Kaliumarsenat und 20 ccm einer halb verdünnten Schwefelsäure wurden mit Wasser bis auf ein Gesamtvolumen von 100 ccm verdünnt. Sodann wurden sie in einem Erlenmeyerkolben mit geeignetem Verschlufs bis auf ein Volumen von 35 ccm eingekocht; das vorhandene Arsenit wurde, nachdem die Lösung mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht war, mit Jod titriert. Die Resultate sind in Tabelle VI zusammengestellt.

(S. Tabelle VI, S. 336.)

Diese Resultate stimmen gut mit einander überein; ihr Mittelwert 0.1222 g stimmt auch gut mit den Resultaten überein, die

¹ *Journ. Sc. (Sill.)* 42, 220.

Tabelle VI.

Angew. Aminon- persulfat in cem	KJ in g	Zur Oxydation des Arsenits ver- brauchtes Jod in g	Durch Per- sulfat frei- gemachtes Jod in g	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , dem freigemachten Jod entsprechend in g
12.5	0.1875	0.0514	0.1361	0.1225
12.5	0.1875	0.0522	0.1352	0.1217
12.5	0.1875	0.0514	0.1361	0.1225
12.5	0.1875	0.0516	0.1359	0.1222

nach GRÜTZNER und nach LE BLANC und ECKARDT erhalten sind. Um die für die Persulfatlösung erhaltenen Werte vergleichen zu können, sind die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte zugleich mit dem Durchschnittswert aller Versuche in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Verfahren	Anzahl der Versuche	Mittel de Resultate in g
MONDOLFO	6	0.1207
NAMIAS	8	0.1208
LE BLANC und ECKARDT	12	0.1217
GRÜTZNER (korrigiert)	4	0.1219
Arseniat-Jodid-Methode	4	0.1222

Gesamtmittelwert: 0.1213

Die Resultate, die erhalten wurden nach den von MONDOLFO und NAMIAS vorgeschlagenen Verfahren, welche beide darauf beruhen, daß aus Jodkalium Jod frei gemacht, und dann mit Thio-sulfat bestimmt wird, sind thatsächlich identisch und niedriger als die nach den anderen drei Methoden erhaltenen Werte. Die nach den oben beschriebenen Verfahren von LE BLANC und ECKARDT (Reduktion des Persulfats durch Ferrosalz) und von GRÜTZNER, (Reduktionsagens arseniger Säure) sowie die nach der Arseniat-Jodid-Methode erhaltenen Resultate stimmen alle mit einander überein; und sind höher als die Werte von NAMIAS und MONDOLFO.

Man sieht leicht, daß die Versuchsergebnisse, die man nach dem Verfahren von LE BLANC und ECKARDT erhält, dem Gesamt-mittelwerte aller Versuche näher liegt, als die nach NAMIAS und

MONDOLFO erhaltenen Zahlen. Diese Thatsache läßt erkennen, daß die Angabe von NAMIAS über die Ungenauigkeit der Methode zur Bestimmung der Persulfate durch Reduktion mit Ferrosalz durchaus unbegründet ist.

Die Methode von LE BLANC und ECKARDT ist einfach, schnell und genau. Die Methode von GRÜTZNER hat den Vorteil, daß man die gewöhnliche Arsenitlösung bei derselben verwenden kann; ihre Anwendung erfordert aber eine Korrektion. Die Methode von MONDOLFO ist einfach und ziemlich schnell ausführbar; man erzielt mit derselben aber leicht zu niedrige Resultate. Die Methode von NAMIAS dauert längere Zeit, weil die einzelnen Versuche 10—12 Stunden stehen müssen; die Resultate sind ebenso wie nach der Methode von MONDOLFO niedriger als die nach anderen Methoden erhaltenen Werte. Die zur Kontrolle angewendete Arseniat-Jodid-Methode ist genau, aber weniger einfach, als die älteren Verfahren.

Zum Schluß möchten wir Herrn Professor F. A. GOOCH für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung unseren Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1901.