sphärische Luft nicht, oder nicht genügend aus dem Wasser entfernt wurde — den fatalen Umstand, dass zwar das erste Glas stärker schäumt, das Wasser in der Flasche aber seinen Gehalt an Kohlensäure rasch entweichen lässt, was bei dem ächten Selterser Wasser nicht der Fall ist.

Ich kann meine Abhandlung nicht schliessen, ohne darauf aufmerksam zu machen, dass — wenn doch einmal moussirendes Selterser Wasser getrunken werden soll — das einfachste Mittel zu seiner Darstellung darin bestünde, dass man die enorme Menge des Wassers, welche jetzt noch unbenutzt aus dem Selterser Brunnen abläuft, unter höherem Druck mit reiner Kohlensäure sättigte. Man würde so ein Präparat von vorzüglicher Beschaffenheit erhalten, dessen Herstellungskosten — richtige Anlage und richtigen Betrieb vorausgesetzt — selbstredend weit geringer sein würden, als die aller Fabrikate, weil ja bei Benutzung des ächten Selterser Wassers alle Kosten für die schwierige Herstellung eines vollkommen reinen, geschmack- und geruchlosen, luftfreien und mit Kohlensäure gesättigten Wassers, wie die für die zuzusetzenden Salze erspart würden, während sich die Kosten der Uebersättigung mit Kohlensäure gleich blieben. — Die Käufer könnten dann je nach ihrem Belieben gewöhnliches natürliches, oder ächtes, mit Kohlensäure übersättigtes, stark moussirendes Wasser beziehen und das ausgezeichnete Naturproduct käme voll zur Verwendung.

XXXVI.

Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure.

Von

Karl Zulkowsky,

Assistenten für chemische Technologie am k. k. polytechnischen Institute zu Wien.

Es ist eine längst bekannte und vielfach geübte Methode, die Chromsäure in der Weise zu bestimmen, dass man das betreffende Chromat mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entweichende Chlor in eine vorgelegte Jodkaliumlösung leitet. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine Zehntel-

normallösung von unterschwefligsaurem Natron gemessen, deren Menge zugleich das Maass für die Quantität der Chromsäure bildet.

Ich habe gefunden, dass die jedenfalls umständliche Chlordestillation vollkommen überflüssig ist, weil die Chromsäure in wässriger Lösung durch Jodwasserstoff mit Leichtigkeit reducirt wird. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine genügende Menge Jodkalium, so ist keine Reaction wahrzunehmen, fügt man jedoch Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht sofort eine Ausscheidung von Jod, welches je nach der Quantität des Jodkaliums, gelöst bleibt oder auch in Pulverform abgeschieden wird.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

Daraufhin lässt sich eine neue jodometrische Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze gründen, da die Menge des ausgeschiedenen Jods, beziehungsweise jene der Chromsäure mit Leichtigkeit mittelst unterschwefligsaurem Natron ermittelt werden kann.

Da nun 2 At. Chromsäure 6 At. Jod in Freiheit setzen, und andererseits 6 At. Jod 6 At. unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, so sind $2\text{Cr}\Theta_3$ und $6\text{S}_2\Theta_2$ gleichwerthig. Die sogenannte Zehntelnormallösung von Kaliumbichromat, welche in einem Liter $\frac{1}{20} \Theta$ disponibel hat und in dieser Concentration bei volumetrischen Analysen angewandt wird, enthält in 1000 C.C. $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\Theta_7}{60} = \frac{295,18}{60} = 4,9196$ Grm. dieses Salzes aufgelöst; die gleichwerthige Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss somit in demselben Volumen $\frac{6\text{Na}_2\text{S}_2\Theta_3 + 5\text{H}_2\Theta}{60} = \frac{148,8}{60} = 24,8$ Grm. enthalten.

Wie man sieht ist die Concentration der letzteren dieselbe, wie solche als Gegenflüssigkeit zur Bestimmung des freien Jods erforderlich ist. Wenn man daher n C.C. Zehntelchromlösung mit Jodkalium und Salzsäure in genügender Menge versetzt und Stärkelösung hinzufügt, so müssen zur

vollständigen Entbläuung, falls die Zersetzung nach obiger Gleichung vor sich geht, genau n C.C. der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron gebraucht werden.

Die Erscheinungen, welche das Ende der Reaction anzeigen, sind in diesem Falle nicht identisch mit jenen, wenn man reine Jodlösungen titirt. Neben ausgeschiedenem Jod, gelöst in überschüssiger Jodwasserstoffsäure, enthält die Flüssigkeit Chromchlorid, welches derselben eine grüne Farbe ertheilt; es kann daher das Ende der Reaction selbstverständlich nicht durch vollständige Entfärbung, sondern nur durch vollständiges Verschwinden der blauen Jodstärke angezeigt werden.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu ermitteln, musste vor Allem untersucht werden, ob für ein bestimmtes Volumen der Chromlösung genau immer dasselbe Volumen von Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht werde.

Es wurden zu diesem Zwecke eine in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilte Bürette mit der Chromlösung, eine zweite mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons gefüllt, und 20 C.C. der ersten zu jedem Versuche benützt. Diese Flüssigkeitsmenge wurde mit 100—200 C.C. Wasser verdünnt, Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt, wodurch dieselbe sofort eine dunkelbraunrothe Farbe durch das freigewordene und in Lösung befindliche Jod erhielt. Als Indicator benützte ich eine klare Stärkelösung, durch welche eine Umwandlung der ursprünglichen Farbe in ein dunkles Olivenbraun erfolgte. Liess man nun die Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons zufließen, so ging in demselben Maasse als das Jod verschwand, die olivenbraune Farbe in die blaue der Jodstärke über. Durch weiteren Zusatz des unterschwefligsauren Natrons ward das Blau immer lichter, und endlich erreichte man jene Grenze, wo ein Tropfen genügte, um die blaue Farbe vollkommen verschwinden zu machen.

Seltsamerweise war die Farbe der Flüssigkeit bei den ersten Versuchen nicht grün, wie zu erwarten stand, sondern lichtgelb; ein Zeichen, dass die Jodwasserstoffsäure nicht alle Chromsäure reducirte, und diess wurde auch schon durch

das Volumen der verbrauchten Lösung von unterschwefligsaurem Natron angezeigt, denn dasselbe war beträchtlich geringer als jenes der angewandten Chromlösung. Wiederholte Versuche führten zu denselben Ergebnissen, und diess führte mich zuletzt zu der Ansicht, dass die Wechselwirkung zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff von der Concentration abhängig sei und dass bei einer gewissen Verdünnung Chromsäure und Jodwasserstoff neben einander bestehen können. Schon wollte ich die letztgebrauchte Flüssigkeit beseitigen und keine weiteren Wiederholungen vornehmen, als sich mit einem Male ihre gelbe Farbe unter meinen Augen in Blau umwandelte. Diess hatte zur Folge, dass ich wieder etwas unterschwefligsaures Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe zusetzen musste und da zeigte die entbläute Flüssigkeit eine weit lichtere gelbe Farbe als vorher; ein Zeichen, dass ein weiterer Antheil der Chromsäure reducirt wurde. Binnen Kurzem trat zum zweiten Male Bläuung ein und es musste daher neuerdings etwas unterschwefligsaures Natron hinzugefügt werden. Diese Erscheinung wiederholte sich mehrere Male, bis endlich jener Gleichgewichtszustand eintrat, wo keine weitere Veränderung der Farbe bemerkbar ward und die Flüssigkeit eine lichte meergrüne Farbe zeigte. Das verbrauchte Volumen der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron stimmte mit jenem der angewandten Chromlösung nicht ganz, aber doch sehr nahe überein.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor, dass Chromsäure und Jodwasserstoff nur eine kurze Zeit neben einander bestehen können und dass die gegenseitige Zersetzung bis zu Ende, wenn auch allmählich verläuft.

Wie zu erwarten stand, haben weitere Versuche dargethan, dass die Chromsäurelösung in desto kürzerer Zeit reducirt wird, je concentrirter sie ist, so dass bei einer gewissen Concentration entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung eintritt, unbedeutend desshalb, weil häufig ein Zusatz von nur 0,1 C.C. der Zehntellösung hinreichte um die blaue Farbe hinwegzunehmen. Ist die zu prüfende Chromlösung hingegen sehr verdünnt, so verläuft die Reaction zwi-

schen Chromsäure und Jodwasserstoff nicht so schnell und es tritt häufig eine Nachbläuung ein, deren Eintreten durch Umschwenken der Flüssigkeit beschleunigt werden kann. Auch ein ganz schwaches Erwärmen bis zur Bluttemperatur bewirkt denselben Effect, ist aber wegen der Flüchtigkeit des Jods nicht anzurathen.

Lässt man die mit Jodkalium und Salzsäure versetzte Chromlösung längere Zeit ($\frac{1}{4}$ —1 Stunde) stehen, wartet man also den Zeitpunkt ab, bis eine vollständige Reduction der Chromsäure erfolgt ist, so kann selbstverständlich keine Nachbläuung eintreten.

Es wurden vielfache Versuche vorgenommen um zu erfahren, ob und inwieweit die Richtigkeit des Resultates von dem Grade der Verdünnung und der Natur der Säure beeinflusst wird. Jene Versuche, deren Ergebnisse in der Tabelle Nr. 1 verzeichnet sind, wurden in der Weise ausgeführt, dass eine Mischung von 20 C.C. Zehntelchromlösung und 5 C.C. Jodkaliumlösung*) entweder *vor* oder erst *nach* dem Ansäuern mit Wasser verdünnt wurde.

Im letzteren Falle musste, der grösseren Concentration wegen, die Chromsäure sofort reducirt und die ihr entsprechende Jodmenge sogleich ausgeschieden werden. Im ersten Falle trat die vollständige Ausscheidung des Jods nicht sogleich ein und es wurde mit der Titirung eine zeitlang gewartet, wodurch selbstverständlich entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung zum Vorschein kam. In manchen Fällen wurde absichtlich die vollständige Ausscheidung nicht abgewartet, sondern unverzüglich zur Titirung geschritten. Unter solchen Verhältnissen traten die bekannten Erscheinungen öfter ein, bis endlich die ganze Menge der Chromsäure reducirt und kein weiterer Zusatz von unterschwefligsaurem Natron nothwendig erschien.

Ich habe mich zum Ansäuern der Flüssigkeit der Schwefelsäure bedient, wohl wissend, dass Jodwasserstoff die Schwefelsäure im concentrirten Zustande reduciren; es schien

*) Die Concentration der Jodkaliumlösung war derart, dass 5 C.C. derselben für 20 C.C. Chromlösung gerade hinreichten.

mir aber trotzdem von einigem Belange, den Einfluss kennen zu lernen, welcher durch die Anwendung dieser Säure bedingt wird. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons, mit welcher das ausgeschiedene Jod gemessen wurde, war nicht ganz $\frac{1}{20}$ normal; ihr Titer wurde mit reinem über Jodkalium destillirten Jod bestimmt, daher die in der Columnne für unterschwefligsaures Natron angeführten Volumina die Producte aus dem Titer in die Menge der verbrauchten empirischen Flüssigkeit darstellen.

In nachfolgender Tabelle sind übrigens alle Umstände genau angegeben, unter welchen jedes Experiment ausgeführt wurde.

Tabelle I.

No.	Zehntelchrom- lösung in C.C.	Jodkalium- lösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens verfloßen ist; in Stunden	Unterschweflig- saures Natron, zehntelnormal in C.C.	Die Nach- bläuung betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	—	100	0	19,58	—
2.	20	5	—	100	0	19,91	0,05
3.	20	5	—	100	0	19,58	0,00
4.	20	5	100	—	0	19,58	0,05
5.	20	5	100	—	0	20,03	0,75
6.	20	5	100	—	0	20,03	3,18
7.	20	5	200	—	0	19,20	12,68
8.	20	5	200	—	12	19,49	0,00
9.	20	5	200	—	$\frac{1}{2}$	19,58	2,34
10.	20	5	200	—	$\frac{1}{4}$	19,58	0,87
11.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
12.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
13.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
14.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
15.	20	5	100	—	$\frac{1}{4}$	20,14	0,00
16.	20	5	100	—	$\frac{1}{4}$	20,14	0,00
17.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,09	0,00
18.	20	5	200	—	$1\frac{1}{2}$	19,98	0,00
19.	20	5	200	—	18	19,75	0,00
20.	0	5	10	—	0	0,04	—
21.	0	5	0	—	—	0,17	—
22.	0	5	30	—	—	0,04	—
23.	0	5	30	—	—	0,04	—

Die Versuche 20—23 zeigen, dass aus der reinen Jodkaliumlösung die Schwefelsäure eine äusserst geringe Jodmenge ausscheidet; sie betrug bei einer Verdünnung mit 30 C.C. Wasser nur so viel, dass die blaue Farbe durch einen Tropfen = 0,04 C.C. einer Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron zum Verschwinden gebracht werden konnte. Nur in dem Falle, wo die Jodkaliumlösung nicht verdünnt wurde, war die ausgeschiedene Jodmenge beträchtlicher. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei Anwendung der Schwefelsäure zum Ansäuern ein kaum nennenswerther Fehler begangen werden kann, und dass es besser ist, jedwede unnöthige Verdünnung zu vermeiden oder aber die vollständige Reduction der Chromsäure abzuwarten, wenn eine solche wirklich stattgefunden hat.

Ist beim Vermischen von Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure die Chromsäure gänzlich reducirt, dann sollte es wohl gleichgültig sein, ob man die Flüssigkeit noch nachträglich verdünne oder nicht, wenn diess aber trotzdem fast immer geschah, so ist der Grund der, dass man dadurch die gebildete Chromoxydlösung so leicht gefärbt erhält, dass dieselbe den Uebergang aus Dunkelblau in das Meergrüne mit grösster Schärfe wahrnehmen lässt.

Nachfolgende Tabelle (II) enthält jene Versuche verzeichnet, bei welchen anstatt der Schwefelsäure 2 C.C. Salzsäure zum Ansäuern benützt wurde. In allem Uebrigen wurde wie vorher operirt.

Tabelle II.

No.	Zehntelchrom- lösung in C.C.	Jodkalium- lösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens ver- flossen ist in Stunden	$\frac{1}{10}$ normal unterschwellig- saurer Natron in C.C.	Die Nach- bläuung betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	0	0	0	20,00	0
2.	20	5	0	0	0	20,00	0
3.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,04	0
4.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,04	0
5.	20	5	150	—	18	20,09	0
6.	20	5	150	—	18	20,09	0

Während die in der zweiten Tabelle verzeichneten Volumina der verbrauchten Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Chromlösung sehr wenig abweichen, findet eine solche wünschenswerthe Uebereinstimmung bei den in Tabelle I verzeichneten Versuchen nicht immer statt. Die Anwendung der Schwefelsäure und die hierdurch bedingte Jodausscheidung kann nach den schon früher angeführten Versuchen im ungünstigsten Falle nur 0,17 C.C. betragen. Der Grund dieser Abweichung muss anderswo zu suchen sein, und ich hatte allen Grund zu vermuthen, dass eine fehlerhafte Bestimmung in jenen Fällen möglich ist, in denen die gänzliche Ausscheidung des Jods nicht abgewartet wird, wo also eine wiederholte Nachbläuung eintritt. Besonders auffallend ist die Differenz bei dem Versuche Nr. 7, Tab. I; hier beträgt aber auch die Grösse der Nachbläuung volle 12,68 C.C. Ohne Zweifel liegt die Ursache dieser bedeutenden Abweichung in Folgendem:

Wartet man die vollständige Reduction einer stark verdünnten und mit Jodwasserstoff gemengten Chromsäurelösung nicht ab, giebt man dieser Flüssigkeit sogleich Stärkelösung zu und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron, so gelangt man bald zu dem Punkte, wo das freigewordene Jod gebunden, die Flüssigkeit daher entbläut wird. Bleibt man mit dem Zufließenlassen des unterschwefligsauren Natrons genau bei diesem Punkte stehen und wartet ab, bis die Flüssigkeit wieder blau geworden, so kann durch eine solche Operation wohl kein nennenswerther Fehler begangen werden; anders gestaltet sich die Sache, wenn man einen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron hinzufügt; in der Meinung, dass diese Menge ja ohnehin nicht ausreichend sei.

In diesem Falle wird die Nachbläuung später eintreten, jedoch nicht allein aus dem Grunde, weil das sich ausscheidende Jod durch den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons sogleich gebunden wird, sondern es findet offenbar eine Reaction zwischen der Chromsäure und der unterschwefligen Säure statt.

Würde die Chromsäure die unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, dann müsste man genau dieselbe

Menge der Probestüssigkeit verbrauchen und es wäre im Grunde genommen gleichgültig, ob die Reduction der Chromsäure durch Jodwasserstoff oder durch die unterschweflige Säure erfolgt.

Alle Anzeichen deuten darauf hin, dass die Reaction anders verläuft und dass die Chromsäure die unterschweflige Säure zu Schwefelsäure oxydire und desshalb muss die verbrauchte Menge des unterschwefligsauren Natrons geringer sein als der Voraussetzung nach erforderlich wäre.

Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurden mehrere Versuche in dieser Richtung eingeleitet. Die zu prüfende Chromlösung wurde absichtlich stark verdünnt um die Reduction der Chromsäure möglichst zu verzögern und der Punkt wo die Entbläuung stattfand durch einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron weit überschritten. Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Tabelle III.

Zehnteilchrom- lösung in C.C.	Jodkalium- lösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens ver- flossen ist: in Stunden	Vio normal unterschweflig- saures Natron in C.C.	Die Nach- bläuung betrug in C.C.
		zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
20	5	200	—	0	19,27	10,4
20	5	200	—	0	19,53	4,5
20	5	200	—	0	19,61	2,3
20	5	200	—	0	19,58	12,1

Diese Experimente beweisen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen; will man daher bei der Bestimmung der Chromsäure diese Fehlerquelle vermeiden, so muss die vollständige Reduction der Chromsäure abgewartet und erst dann das unterschwefligsaure Natron zugefügt werden; oder man muss mit dem Zufließenlassen des letzteren vorsichtig zu Werke gehen und dasselbe sofort unterbrechen, sobald die Entbläuung eingetreten ist. Hat sich später eine neue Menge Jod ausgeschieden, so muss unter Einhaltung derselben Vorsichten die Operation zu Ende geführt werden.

Der Jodwasserstoff, beziehungsweise das Jod spielt bei

diesem Processe eine eigenthümliche Rolle, welche darin besteht, den disponiblen Sauerstoff der Chromsäure auf die unterschweflige Säure zu übertragen. Setzen wir zu einer Chromsäurelösung eine zur gänzlichen Reduction unzureichende Menge von Jodwasserstoff, so wird durch letzteren eine äquivalente Menge Chromsäure reducirt, indem der Wasserstoff zu Wasser unter gleichzeitiger Abscheidung des Jods oxydirt wird. Fügt man dieser Flüssigkeit eine der Jodmenge entsprechende Quantität von unterschwefligsaurem Natron hinzu, so wird die unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydirt, das Jod aber in Folge der Wasserzersetzung in Jodwasserstoff umgewandelt.

Der regenerirte Jodwasserstoff kann nun wieder eine äquivalente Menge Chromsäure reduciren, wobei neuerdings das Jod abgeschieden wird; so zwar, dass man durch eine höchst geringe Menge von Jodwasserstoff und successives Hinzufügen des unterschwefligsauren Natrons eine unbegrenzte Menge von Chromsäure reduciren kann. Für die Zwecke der Analyse jedoch wäre die partielle Reduction der Chromsäure durch Zusatz geringer Mengen von Jodkalium, beziehungsweise Jodwasserstoff nicht anzurathen, denn in diesem Falle bleibt das Jod nicht gelöst und die Titrirung geht zu langsam von statten. Ebenso kann nur zu leicht durch die häufig eintretende Nachbläuung ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugeführt werden, welcher, wie bereits erwähnt, die Ursache fehlerhafter Bestimmungen ist. Endlich ist zu berücksichtigen, dass in einer solchen Flüssigkeit neben Jod noch ein Theil Chromsäure vorhanden ist, so dass sich die Einwirkung des zufließenden unterschwefligsauren Natrons nicht allein auf das Jod beschränkt, sondern auch auf die Chromsäure ausdehnen muss.

Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure mit Sicherheit und Bequemlichkeit durchführen, wobei als oberster Grundsatz zu gelten hat: mit der Titrirung nicht eher zu beginnen, bevor nicht alle Chromsäure reducirt ist. Es schien jedoch nothwendig, den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, welchen diese Methode zulässt; ich sah mich desshalb veranlasst einige Ana-

lysen in dieser Weise mit gewogenen Mengen eines chemisch reinen und durch vorsichtiges Schmelzen völlig entwässerten Kaliumbichromates auszuführen.

Zu diesen Bestimmungen habe ich reine chlorfreie Salzsäure zum Ansäuern und jodsäurefreies Jodkalium zur Reduction angewendet.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle ersichtlich; das Atomgewicht des Chroms wurde zu 52,48, das des Kaliums zu 39,11 angenommen, somit entspricht 1 C.C. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsauren Natrons 0,003349 Grm. Chromsäure.

Tabelle IV.

Abgewogene Menge des Kaliumbi- chromats in Grammen	Verbrauchtes Volum des $\frac{1}{10}$ unterschwef- ligsauren Natrons in C.C.	Gewicht der Chromsäure, berechnet	Gewicht der Chromsäure, gefunden	Differenz.
0,2952	60,10	0,2010	0,2013	+ 0,0003
0,1730	35,32	0,1178	0,1183	+ 0,0005
0,1500	30,61	0,1021	0,1025	+ 0,0004
0,2117	43,07	0,1441	0,1442	+ 0,0001
0,2585	52,86	0,1760	0,1770	+ 0,0010
0,1636	32,66	0,1100	0,1114	+ 0,0014
0,2043	41,91	0,1391	0,1403	+ 0,0012
0,1198	24,16	0,0809	0,0815	+ 0,0006
0,2951	60,35	0,2009	0,2021	+ 0,0012
0,2604	53,00	0,1775	0,1773	— 0,0002
0,2820	57,70	0,1932	0,1920	— 0,0012

Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Menge ist so gross, dass diese Methode wohl jeder anderen jodometrischen Bestimmung an die Seite gestellt werden kann. Der Maximalfehler betrug 1,4 Mgrm.; seltener Weise ist die durch den Versuch gefundene Chromsäure fast immer grösser als die berechnete, so dass der Gedanke nahe liegt, das Jod, mit welchem der Titer des unterschwefligsauren Natrons bestimmt wurde, sei trotz der angewandten Sorgfalt nach der bereits angeführten Reinigungsmethode entweder nicht ganz trocken oder nicht völlig rein zu erhalten.

Weil nun die Darstellung chemisch reinen und besonders eines trockenen Jods theils umständlich theils schwierig ist, so glaube ich, könnte der Titer des unterschwefligsauren Natrons, unbeschadet der Genauigkeit, anstatt mit Jod auch mit reinem Jodkalium und einer gewogenen Menge von chemisch reinem Kaliumbichromat bestimmt werden *).

Wiegt man zur Titerbestimmung z. B. n Grm. Kaliumbichromat ab, so ist $n : \frac{K_2Cr_2O_7}{1000 \times 60} = \frac{n}{0,0049196} = A$ das Volum der Zehntellösung des unterschwefligsauren Natrons in C.C., welches die durch n Grm. Kaliumbichromat abgechiedene Jodmenge bindet. Hat man von der zu prüfenden Lösung in Wirklichkeit B C.C. gebraucht, so entsprechen 1 C.C. derselben

$$\frac{A}{B} \text{ C.C. } \frac{1}{10} \text{ unterschwefligsaurem Natron}$$

$$\frac{A}{B} 0,0049196 \text{ Grm. Kaliumbichromat, oder}$$

$$\frac{A}{B} 0,003349 \text{ Grm. Chrmsäure.}$$

Wir besitzen für die volumetrische Bestimmung der Chrmsäure glücklicherweise eine ziemlich grosse Anzahl ganz vorzüglicher Methoden; die erste beruht auf einer Chlordestillation und Einleiten des Chlors in Jodkaliumlösung, die zweite und dritte sind Restanalysen, beruhen auf der Anwendung des Eisendoppelsalzes als Reductionsmittel und des Chamäleons oder Kaliumbichromats zur Bestimmung des Eisenoxydulüberschusses, die vierte beruht auf der reducirenden Eigenschaft des gelben Blutlaugensalzes.

Die im Vorhergehenden beschriebene Methode hat im Vergleich zu den älteren manche Vorzüge, welche den ausübenden Chemiker wohl öfter veranlassen dürften, sich derselben zu bedienen. Es muss hierbei bemerkt werden, dass die zu prüfende Chrmsäurelösung keine Metallverbindungen

*) „Ueber die Darstellung reinen Jods von J. S. Stas,“ Zeitschr. f. analyt. Chem., 6. Jahrg., p. 419.

enthalten darf, welche durch Jodwasserstoff reducirt werden; ausgeschlossen sind daher Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze. Sind solche Verbindungen beigemengt, so müssen sie auf passende Weise z. B. mit Aetzkali entfernt werden.

Bromwasserstoff wird durch Chromsäure unter Abscheidung des Broms zersetzt, aber nur sehr schwierig; fügt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbichromat Bromkalium und Salzsäure, so giebt sich wohl ein deutlicher Geruch nach Brom zu erkennen, allein die Flüssigkeit behält die morgenrothe Farbe, ein Zeichen, dass nur eine unbedeutende Menge der Chromsäure eine Reduction erfährt.

Schüttelt man mit Chloroform oder Aether, so enthalten wohl diese Lösungsmittel etwas Brom, aber dessen Menge ist verhältnissmässig sehr gering, so dass ich nicht abgeneigt wäre zu glauben, dass bei einer entsprechenden Verdünnung der Bromwasserstoff sich so wie die Salzsäure zu Chromsäure verhalten dürfte. Bewahrheitet sich diese Ansicht, so wäre hierdurch ein Mittel gegeben, die Haloide in ihren Gemengen recht bequem zu bestimmen.

In der Hitze ändert sich dieses Verhältniss, denn in diesem Falle werden die Wasserstoffverbindungen der Haloide, je nach der Concentration mehr oder weniger vollständig zersetzt.

Besonders energisch äussert sich die Wirkung der Chromsäure, wenn das Kaliumbichromat mit den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle geschmolzen wird. Selbst bei diesen, gewiss sehr beständigen Verbindungen, findet eine Zersetzung, beziehungsweise ein Austreiben der Haloide unter Bildung eines neutralen Chromates statt.