Varietät des Tolubalsambaumes, und Liquidambar styraciflua nur eine solche von *L. orientalis*.

Gewisse Differenzen in den Harzprodukten mögen übrigens auch auf die verschiedene Art der Gewinnung zurückzuführen sein, denn es ist natürlich nicht gleichgültig ob ein Baum stark oder schwach verwundet, ob er nur durch Einschnitte verletzt (Tolubalsambaum), oder geklopft und geschwelt wird (Perubalsambaum). Ob chemische Unterschiede zwischen den nach verschiedener Methode von der gleichen Art gewonnenen Harzprodukten wirklich bestehen, werde ich durch Versuche zu ermitteln suchen.

Ueber die Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 22. II. 1905.)

Die Jodsäure ist nach den Untersuchungen von Ditte¹⁾ ein energisches Oxydationsmittel, welches im Sinne der Gleichung

unter Abspaltung von freiem Jod fast seinen gesamten Sauerstoffinhalt zu verausgaben vermag.

Es sollte darum dieses Präparat, welches titrimetrisch außerordentlich scharf bestimmbar ist,

als jodoxydimetrisches Agens höchst brauchbar erscheinen, umso mehr als die oxydative Wirkung durch die Anwendbarkeit erhöhter Temperaturen einer erheblichen Steigerung fähig sein mußte, während die indirekte Oxydimetrie mit Jod nur äußerst eng begrenzte Temperatursteigerungen zuläßt.

Die Jodsäure wurde in diesem Sinne erstmals von Schwicker²⁾ verwendet, der die Erfahrung machte, daß selbige „fast nur zur Bestimmung der schwefligen Säure zu gebrauchen ist“.

Dieses Resultat ist ein sehr überraschendes. Ich versuchte daher in Gemeinschaft mit Herrn Hartmann die Gründe zu ermitteln, welche die Verwertbarkeit dieses Oxydationsmittels für die Titrimetrie so außerordentlich beschränken. Da die oxydimetrischen Bestimmungen

¹⁾ Liebig's Ann. 156, 336.

²⁾ Chem.-Ztg. 15, 845.

in der Weise erfolgen sollten, daß das durch das Untersuchungsmaterial aus einem Ueberschusse von Jodsäure freigemachte Jod verjagt und der Ueberschuß von Jodsäure gemessen wurde, so wurde zunächst festgestellt, daß Jodsäure sich bei Siedehitze quantitativ erhält:

1. in schwefelsaurer Lösung,
2. in Schwefelsäure und freies Jod enthaltender Lösung, und daß
3. Jodat in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodid titierbeständig bleibt.

1 ccm Kaliumjodatlösung vom Titer 10,55 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat erforderte mit Wasser verdünnt:

	nach einer Erhitzungsdauer von	unter Zusatz von	$\frac{n}{10}$ Thiosulfat
	15 Minuten	5 ccm verdünnter H_2SO_4	10,53 ccm
Auf dem Wasserbade	30 "	5 " " "	10,55 "
	60 "	5 " " "	10,54 "
	30 "	1 g KJ	10,55 "
	20 "	1 g Jod ¹⁾ + H_2SO_4	10,58 "
	40 "	1 " " + "	10,55 "
Auf freier Flamme	30 "	1 " " + "	10,59 "

Die erforderlichen Vorbedingungen für die Durchführbarkeit von Resttitrationen waren somit gegeben.

Es wurden nunmehr Titrationsversuche mit arseniger Säure und Rhodanwasserstoffsäure ausgeführt. Diese lassen erkennen, daß die Anwendungsmöglichkeit der Jodsäure für oxydimetrische Zwecke dadurch so außerordentlich beschränkt wird, daß die aus dem zu analysierenden Objekte hervorgehenden Oxydations- bzw. Zerfallprodukte indifferent sein müssen gegen freies Jod, gegen Jodwasserstoff und Jodkalium.

Arsenige Säure.

Zu nachstehenden Versuchsreihen diente eine Kaliumjodatlösung vom Jodwerte 10,55 pro 1 ccm und eine Arsenigsäurelösung mit einem Gehalte von 0,028028 g As_2O_3 in 1 ccm. Die As_2O_3 -Lösung wurde in die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodatlösung gegossen und nach der momentan erfolgten Umsetzung das Reaktionsgemisch auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Aliquote Teile hiervon wurden

¹⁾ Das Jod war behufs Befreiung von HJ zuvor solange mit verdünnter H_2SO_4 gewaschen worden bis Jodstärke keine Bläung mehr hervorbrachte.

zur Verjagung von ausgeschiedenem bezw. in die Lösung gegangenen freien Jod auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf der Jodsäureüberschuß bestimmt. Aus diesem berechnet sich der Thiosulfatverbrauch für As_2O_3 wie folgt:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{O} & = & \text{As}_2\text{O}_5, \\
 2\text{HJO}_3 & = & \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + 5\text{O}, \\
 \text{HJO}_3 + (\text{HJ})^5 & = & \text{J}_5 + 3\text{H}_2\text{O}, \\
 \hline
 5\text{As}_2\text{O}_3 & = & 4\text{HJO}_3 = 24\text{ J} \\
 990\text{ g As}_2\text{O}_3 & & = 24\text{ J} \\
 40,83\text{ g } & \text{''} & = 127\text{ g J} \\
 0,004083\text{ g } & \text{''} & = 1\text{ ccm } n_{10}\text{ Thiosulfat.}
 \end{array}$$

Angewandt wurden 5 ccm As_2O_3 , 10 ccm KJO_3 , auf das Volum von 100 ccm gebracht und hiervon 10 ccm titriert, welche an n_{10} Thiosulfat 7,2–7,4 ccm erforderten. Theoretisch sollten gebraucht werden 7,12 ccm, da $0,14014\text{ g As}_2\text{O}_3 = 34,3\text{ ccm } n_{10}\text{ Thiosulfat}$ entsprechen. Es wurden also zu hohe Jodsäurewerte wiedergefunden, die nur darauf zurückgeführt werden können, daß während der zur Verflüchtigung freien Jods dienenden Erhitzung wiederum in umgekehrtem Prozesse aus Arsensäure + Jod hervorging Jodsäure + Arsenige Säure.

Beweisend hierfür ist folgende Versuchsreihe bei der die Reaktionsgemische aus 5 ccm KJO_3 , 5 ccm $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ samt allem ausgeschiedenen Jod verschieden langer und hoher Erhitzung ausgesetzt wurden. Der berechnete n_{10} Thiosulfatverbrauch für überschüssige Jodsäure beläuft sich hierbei auf 20,55 ccm. Gebraucht wurden:

23,2	ccm	nach	$\frac{1}{4}$	stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade
26	"	"	$\frac{1}{2}$	" " " " " "
26	"	"	5	Minuten langem Erhitzen auf freiem Feuer
27	"	"	10	" " " " " "
28	"	"	30	" " " " " "
31,2	"	"	1	stündigem Erhitzen auf freiem Feuer

unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers. Um jegliche den rückläufigen Prozeß außerordentlich begünstigende Erhitzung zu umgehen, wurde nunmehr versucht, durch Titration des freigemachten Jods nach erfolgter Abstumpfung der Schwefelsäure mit Natriumbikarbonat und durch Titration des freien Jods + überschüssiger Jodsäure nach erfolgtem KJ-Zusatz die As_2O_3 -Menge zu bestimmen.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{I. } 2\text{HJO}_3 & = & 2\text{J} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_5 \\
 5\text{As}_2\text{O}_3 & = & 4\text{HJO}_3 \\
 \hline
 990\text{ g As}_2\text{O}_3 & = & 4\text{ J} \\
 247,5\text{ g } & \text{''} & = 127\text{ g J} \\
 0,02475\text{ g } & \text{''} & = 1\text{ ccm } n_{10}\text{ Thiosulfat.}
 \end{array}$$

Genügend konstante Werte konnten auch hierbei nicht erzielt werden, so daß endlich noch die Ausschüttelung freien Jods mit Chloroform probiert wurde. Wohl wurden auf diesem Wege bei reichlich bemessenen Mengen von wassergesättigtem Chloroform und einer wiederholten Ausschüttelung befriedigende Befunde erzielt, allein die Hartnäckigkeit mit der die letzten Spuren von Jod festgehalten werden, lassen auch diesen Umweg nicht als zuverlässig und einfach erscheinen. Es beanspruchten 10 ccm des wie in der ersten Versuchsreihe zusammengestellten Reaktionsgemisches an $\frac{n}{10}$ Thiosulfat

7,25 ccm nach Ausschüttelung mit mäßig viel Chloroform	
7,18—7,20 " " " " sehr viel Chloroform	
7,10—7,15 " " dreimaliger Ausschüttelung mit Chloroform	
Theoretischer Thiosulfatverbrauch	7,12 ccm.

Rhodianwasserstoff.

Ein weniger vom Chemiker als vom Physiologen geübter Nachweis von Rhodianwasserstoff beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodsäure bezw. schwefelsaurer Jodatlösung.

Nach der Gleichung

entsprechen

5 KCNS	= 6 HJO ₃
HJO ₃ + 5 HJ	= 6 J
5 KCNS	= 36 J
485 g "	= 36 J
13,47 g "	= 127 g J
0,001347 g "	= 1 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.

Es wurden 4 ccm einer Rhodankaliumlösung, welche 0,02337 g KCNS in 1 ccm enthielt und 10 ccm Jodatlösung (= 105,5 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat) gemischt, sodann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, worauf momentane Jodabscheidung erfolgt. Das Volum wurde nun auf 100 ccm ergänzt und in 10 ccm hiervon nach der Verjagung freien Jods auf dem Wasserbade in bekannter Weise der Jodatüberschuß bestimmt. Dabei wurden an $\frac{n}{10}$ Thiosulfat beansprucht:

Nach 5 Minuten langem Erhitzen	3,45—3,60 ccm	} Theoretischer Verbrauch = 3,61 ccm.
" 10 " " "	3,35—3,40 "	
" 30 " " "	2,80—3,20 "	
" 60 " " "	2,70—2,90 "	

Diese Inkonzanz deutet wiederum auf Nebenreaktionen hin, hier jedoch im umgekehrten Sinne der bei As_2O_3 gemachten Beobachtungen. Es wurde HJO_3 in ansteigender Menge verbraucht. Diese Komplikation wird hervorgerufen durch nachträgliche Bildung von Jodeyan. Während zunächst das Reaktionsgemisch bei reichlicher Jodabscheidung einen reinen Blausäuregeruch entwickelt, geht beim Stehenlassen und beim Erwärmen mehr und mehr Jod in Lösung. Hierbei tritt der eigentümlich scharfe Geruch des Jodeyans auf. Dieser erhält sich mit großer Hartnäckigkeit auch dann noch, wenn die erhitzte Lösung schon längst absolut farblos, also jodfrei geworden. Der Vorgang ist folgender:

$$\text{HCN} + 2\text{J} = \text{JCN} + \text{HJ}.$$

Dieser sekundär erzeugte Jodwasserstoff wirkt naturgemäß zerstörend auf Jodsäure ein und daher die beobachteten Unterwerte. Die Versuche, freies Jod möglichst rasch und ehe die JCN-Bildung einsetzt, mit Chloroform auszuschütteln, mußten als unsicher verworfen werden.

Wenn die vorerwähnten Versuche mit negativem Erfolge verliefen, aus Gründen sekundärer Reaktionen, dann mußte eine Ausschaltung dieser Faktoren positive Resultate ergeben, so z. B. die Titration der Ameisensäure, welche völlig indifferente Oxydationsprodukte ergibt

In der Tat war dem auch so. Da Ameisensäure durch Jod in bikarbonatalkalischer Lösung nicht oxydierbar ist, so erläutert dieser Fall gleichzeitig die Ueberlegenheit der Jodsäure gegenüber dem Jod in Bezug auf deren oxydative Wirkung.

Nach der Umsetzungsformel

sind

In ein verdünntes Gemisch von 10 ccm Jodatlösung (Jodwert 105,6) und 5 ccm verdünnter H_2SO_4 wurden 2 ccm N.-Ameisensäure gegeben. Zunächst trat keine Reaktion ein, wohl aber, als das Ganze in wohlverschlossenem Stöpselglase ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade unter zeitweiliger Lüftung des Stöpsels erhitzt wurde.

20 ccm der erkalteten Flüssigkeit wurden abgehoben, gelöstes freies Jod durch ca. 10 Minuten lange Erhitzung in einer Schale

verjagt und der Jodatüberschuß in bekannter Weise gemessen. Hierzu wurden an $\frac{2}{10}$ Thiosulfat benötigt 11,5–11,54 ccm, im Mittel 11,52 ccm = 57,6 pro toto = 48,0 ccm pro Ameisensäure = 0,092016 g HCOOH = 100,1% der angewandten Menge.

Vergleichsweise führten wir die Bestimmung der Ameisensäure in ganz analoger Weise auch mit Bromsäure durch.

Ueber die Verwendung der Bromsäure als Oxydationsagens in der Maßanalyse liegen Untersuchungen vor von Feit¹⁾, Feit und Kubierschky²⁾ und von Schwicker³⁾. Denselben ist zu entnehmen, daß die Bromsäure bzw. die schwefelsaure Lösung ihrer Salze ein ausgezeichnetes Oxydationsvermögen besitzt und zur quantitativen Bestimmung zahlreicher Stoffe mit Vorteil herangezogen werden kann. Es wurden damit nach dem Ueberschußbestimmungsverfahren analysiert Sulfide, Nitrite, Sulfit, Ferrosalze und Oxalsäure.

Für die Ameisensäure ergaben sich die geeigneten Versuchsbedingungen aus folgendem:

1 ccm einer ca. 10%igen Ameisensäurelösung wurde im offenen Erlenmeyer-Kolben mit 10 ccm einer ca. 2,5%igen Kaliumbromatlösung genau ermittelten Bromatwertes versetzt, mit ca. 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und auf das Wasserbad verbracht. Mit beginnender Erwärmung tritt Umsetzung ein. Es wird dann mit der Erhitzung solange fortgefahren bis die Flüssigkeit völlig entfärbt und kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar ist, was nach ca. einer Stunde sicher der Fall ist. Erhitzung in offener Schale würde rascher zum Ziele führen, ist aber zu vermeiden um Verdampfungsverluste von Ameisensäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten wird der Bromatüberschuß ebenso zurückgemessen wie ursprünglich der Bromattiter ermittelt wurde, d. h. man verdünnt mit Wasser auf ca. 75–100 ccm, setzt einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure und 1–2 g Jodkalium hinzu, worauf unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit $\frac{2}{10}$ Thiosulfat gemessen wird.

Die Berechnung entspricht den Gleichungen:

¹⁾ Chem.-Ztg. 15, 351.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1891, I., 759.

³⁾ Chem.-Ztg. 15, 845.

Die Titrationsergebnisse mit 10 ccm Bromatlösung = 91 ccm $\frac{n}{10}$ Thio-sulfat waren:

Erhitzungsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert	$\frac{n}{10}$ Thiosulfat- Verbrauch	Gefunden H-COOH
$\frac{1}{2}$ Stunde	29,55 ccm	61,45 ccm	0,1178 g
$\frac{1}{2}$ "	29,54 "	61,46 "	0,11782 "
$\frac{3}{4}$ "	29,52 "	61,48 "	0,11786 "
$\frac{3}{4}$ "	29,52 "	61,48 "	0,11786 "
1 "	29,50 "	61,50 "	0,1179 "
1 "	29,50 "	61,50 "	0,1179 "
$1\frac{1}{2}$ "	29,50 "	61,50 "	0,1179 "

Die acidimetrische Kontrollanalyse ergab einen Normalalkali-verbrauch von 25,63 ccm für 10 ccm Säure = 0,11795 g HCOOH in einem Kubikzentimeter Lösung.

Ein Vergleich beider Bestimmungen spricht in jeder Beziehung zu Gunsten der Bromsäure. Da das abgespaltene Brom nicht wieder oxydierbar und leicht flüchtig ist, so fallen die Beschränkungen, welche für die Anwendung von Jodsäure gültig sind, hier vollständig weg, und wird man daher die Jodsäure als jodometrisches Oxydationsagens überhaupt vollkommen ausschalten.

Noch rascher als Bromsäure führt in einer Reihe von Fällen Alkalihypobromit zum Ziele. Ameisensäure wird hierdurch, wie bereits berichtet, schon in der Kälte innerhalb 30 Minuten vollkommen oxydiert.

Ueber die titrimetrische Bestimmung von Ammonsalzen mit Alkalihypobromit.

Von E. Rupp und E. Rößler.

(Eingegangen den 28. II. 1905.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß Hypohalogenite auf Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff einwirken

Die Frage nach dem quantitativen Verlaufe dieser Reaktion hat eine außerordentlich umfangreiche Literatur gezeitigt, welche die gasvolumetrische Bestimmung von Ammonverbindungen durch Messen des entwickelten Stickstoffvolums im Azotometer zum Gegenstande hat.