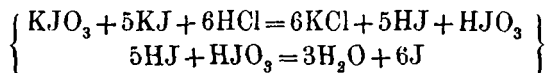


Über jodometrische Säurebestimmung.

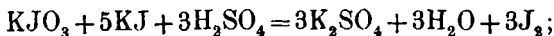
Von

Dr. phil. FRANZ FESSEL.

Wenn man zu einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat Salzsäure zufließen läßt, so wird — unter intermediärer Bildung von freier Jodsäure und Jodwasserstoffsäure — Jod in Freiheit gesetzt nach der Gleichung:



Wendet man Schwefelsäure an, so hat man:

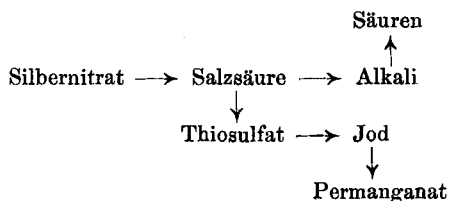


es wird demnach eine der $\frac{1}{2}$ angewandten Säuremenge äquivalente Menge Jod freigemacht.

Diese Umsetzung benutzend, könnte man also den Gehalt einer Säure auf jodometrischem Wege bestimmen. Jeder Kubikcentimeter einer zur Bindung des freigewordenen Jods verbrauchten Normalthiosulfatlösung muß dann — einem Milligrammatom Jod (125.9 mg) entsprechend — ein Milligrammäquivalent der betreffenden Säure anzeigen.

Indem man diese Umsetzung als Bindeglied zwischen Jodometrie und Acidimetrie benutzt, kann man nun, wie Professor MEDICUS vorschlägt, beim Einstellen der Lösungen auf den Normaltiter von einem Urmaß ausgehend — z. B. nach GAY LUSSAC von Silber — die sämtlichen Maßflüssigkeiten, soweit ihr Titer nicht ein nur empirisches Maß darstellt, auf einander einstellen, statt wie

bisher die jodometrischen und acidimetrischen Flüssigkeiten in zwei getrennten Gruppen zu halten. Man hätte also die Reihenfolge:



Außerdem empfiehlt sich die Methode überhaupt zur Bestimmung freier Mineralsäuren, da sie im Vergleich mit der Alkalimetrie weitaus genauere Resultate liefert.

Die Methode ist zwar schon länger bekannt und in der Litteratur mehrfach erwähnt, hat sich aber trotz ihrer großen Vorzüge bis jetzt nicht allgemein einzuführen vermocht.

Soweit ich aus der mir zu Gebote gestandenen Litteratur ersehen konnte, hat C. v. THAN die Benutzung von Jodat zur Kontrolle des Titors von Jodlösungen zuerst vorgeschlagen. W. PILLITZ brachte hierüber ein ausführliches Referat in der „Würzburger Chemischen Gesellschaft“,¹ das dann auch in die „Zeitschrift für analyt. Chemie“² überging. THAN benützt das saure Jodat: $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$; seine Methode ist jedoch etwas umständlich, da sehr verdünnte Lösungen von Thiosulfat — 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf 10 Liter H_2O — angewendet werden.

In neuerer Zeit hat MEINECKE³ unter Zugrundelegung der erwähnten Arbeit in ausführlicher Weise das Bijodat⁴ als Urmaß für die Jodometrie empfohlen. Auf diese Arbeit wird im Verlauf dieser Auseinandersetzungen noch mehrfach hinzuweisen sein. Zur Bestimmung von Säuren, insbesondere zur Titrierung von kleinen Säuremengen empfiehlt KJELDAHL⁵ die Methode (mit KJO_3) sehr:

„Die Methode ist alt, scheint aber halb in Vergessenheit geraten, und zwar mit Unrecht, weil sie gewiss in Bezug auf Genauigkeit und leichte Ausführbarkeit Bedeutendes leistet.“ Ferner haben über die

¹ VI. Ber. chem. Ges. Würzburg 1876/77, S. 6 nach: *Mittlg. d. k. ungar. naturw. Ges.* 1860, 1, 67.

² *Zeitschr. anal. Chem.* (1877) 16, 477.

³ *Chem. Ztg.* 1895, 1.

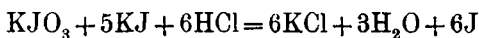
⁴ $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ setzt sich mit Säuren in ähnlicher Weise wie KJO_3 um: $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3 + 10\text{KJ} + 11\text{HCl} = 11\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{J}$

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* 22, 377. Vgl. auch *Rep. anal. Chem.* 3, 267.

Methode gearbeitet. FURRY¹ und GRÖGER.² Auch die freie Jodsäure wurde in neuester Zeit „zur titrimetrischen Bestimmung von löslichen Jodverbindungen“ von RIEGLER³ vorgeschlagen; die Methode — Ausschütteln mit Petroläther — ist aber sehr umständlich.

Es war nun meine Aufgabe, die Brauchbarkeit der Methode, sowie ihre Beeinflussung durch einige Nebenumstände, wie sie die praktische Ausführung der Titration mit sich bringen kann, zu untersuchen. Allgemein ist die Ausführung der Titration so, daß man der zu analysierenden Säurelösung Kaliumjodat und Kaliumjodid zugefügt und das freigewordene Jod durch Thiosulfat bestimmt. Es könnten also von Einfluß auf den Verlauf der Umsetzung werden: Überschüssige Säure, Überschufs oder Mangel an Jodid oder Jodat, Temperatur, Anwesenheit fremder Salze, Konzentration, Einfluß des Kohlendioxyds der Luft. Es seien zunächst die ersten beiden Fälle besprochen; die letzteren werden bei den Angaben über die praktische Ausführung der Titration zu erwähnen sein.

Für die in folgendem angeführten Versuche benutzte ich durchgehend die $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen, die — bei KJO_3 und KJ — durch genauestes Abwägen der betreffenden reinen Körper dargestellt waren. Ich versuchte zuerst den Verlauf der Umsetzung bei den durch die Gleichung



verlangten Mengenverhältnissen zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden die nach der Gleichung erforderlichen molekularen Mengen zusammengegeben und das frei gewordene Jod, sowie das gebildete Chlorid quantitativ bestimmt. Aus der Mischung von 2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumjodat, 10 ccm = Jodid und 12 ccm = Salzsäure mußte nach der Theorie soviel Jod in Freiheit gesetzt werden, als dem Jodgehalt von 12 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung entspricht — das Jod bleibt in Lösung, weil genügend Kaliumchlorid zugegen ist — und es mußte soviel Kaliumchlorid gebildet werden, als dem Gehalt von 12 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm Kaliumchloridlösung entspricht.⁴ Bestimmt wurde das frei gewordene Jod durch Thiosulfat und in Parallelversuchen das Chlorid teils gewichtsanalytisch als Chlorsilber,

¹ Amer. Chem. Journ. 6, 341; cf. Referat in B. B. XVIII, 3, 126.

² Zeitschr. angew. Chem. (1890) 12, 13.

³ Zeitschr. anal. Chem. 1896, 305—308.

⁴ Benutzt sind die Atomgewichte nach OSTWALD: O = 16.

teils malsanalytisch durch Silberlösung, nachdem das Jod aus der Lösung durch Chloroform event. Schwefelkohlenstoff, und diese wieder durch Auskochen entfernt worden waren. Ich erhielt folgende Werte:

Tabelle I.

Versuch	Freies Jod		Chlorid		Chlor		
	Theorie	Gefunden	Theorie	Gefunden	Theor.	Gef.	
1	12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung = 0,1522 Jod	12.02 ccm = 0.1525 Jod	Malsanalytisch	12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung = 0.0895 KCl	12.05 ccm = 0.0932 KCl	0.0425	0.0442
2	”	12.01 ccm = 0.1524 Jod		”	12.30 ccm = 0.0917 KCl	0.0425	0.0436
3	”	12.01 ccm = 0.1524 Jod		”	12.35 ccm = 0.0921 KCl	0.0425	0.0437
4	”	12.02 ccm = 0.1525 Jod	Gewichts- analytisch	0.1719 AgCl	0.1717 AgCl	0.0425	0.04245
5	”	12.02 ccm = 0.1525 Jod		”	0.1719 AgCl	0.0425	0.0425

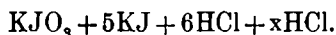
Die gefundenen Werte stimmen, wie man sieht, gut mit der Theorie.

Es war nun festzustellen, ob die Umsetzung auch dann glatt verläuft, wenn die Reagentien in beliebiger Menge zugegeben werden; hiervon hängt natürlich die allgemeine Anwendbarkeit der Methode hauptsächlich ab. Folgende fünf Fälle ergeben sich dabei:

1. Überschufs von Säure = Mangel an Jodid und Jodat,
2. Überschufs von Jodat,
3. Mangel an Jodat,
4. Überschufs von Jodid und
5. Mangel an Jodid.

Bedeutendere Fehlerquellen bei der praktischen Benutzung der Methode ergeben sich in Fall 3 und 5, jedoch zeigen die dabei auftretenden Begleiterscheinungen den Fehler selbst an, der sonach leicht zu korrigieren und bei einer zweiten Titration zu vermeiden ist. Der fünfte Fall hat sich, wie unten ausgeführt wird, in theoretischer Hinsicht interessant erwiesen. Die unter 2 und 4 angeführten Fälle bedeuten nur einen Vorteil bezüglich der Genauigkeit der Titration. Nachfolgend die Ergebnisse der darüber angestellten Versuche.

1. Überschufs von Säure:



Bei der eigentlichen jodometrischen Säuretitration könnte dieser Fall nur so eintreten, daß man zu wenig Jodid und Jodat im Verhältnis zur anwesenden Säure zusetzt. Das wird wohl in der Praxis selten vorkommen, da die zur Titration gebrachten Säuremengen schon aus Rücksicht auf die Genauigkeit gewöhnlich nicht groß sind. Ein in dieser Hinsicht begangener Fehler liesse sich jedoch leicht durch die saure Reaktion der restierenden Flüssigkeit feststellen.

Anders liegt die Sache, wenn man die Methode zur Bestimmung von Jodid in saurer Lösung benutzen will, indem man eine Lösung von Kaliumjodat von bekanntem Gehalt zusetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Hier kann sich, wie aus den angefügten Versuchsreihen zu ersehen, eine — wenn auch nicht sehr große — Beeinflussung des Resultats ergeben, wenn der Säureüberschufs ein großer ist. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die angegebenen Mengen $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung gemischt, das frei gewordene Jod durch Thiosulfat und die überschüssige Säure durch Alkali und Lakmus bestimmt wurde. Letzteres geschah teils in Parallelversuchen nach Entfernung des Jods, teils direkt in der mit Thiosulfat titrierten Lösung, ohne daß sich in letzterem Fall eine Beeinflussung durch das anwesende Tetrathionat ergab.

Das Resultat der Versuche ist folgendes:

Tabelle II.

Nr.	Angewendete Mengen in ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von			Freigewordenes Jod = verbrauchtes Thio- sulfat in ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung		Überschüssige freie Säure = verbrauchtes Alkali in ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung	
	KJO_3	KJ	HCl	Theorie	Gefunden	Theorie	Gefunden
1	2	10	12	12	12.01	—	—
2	2	10	12	12	12.00	—	—
3	2	10	14	12	11.85	2	2.30
4	2	10	15	12	11.96	3	3.20
5	2	10	15	12	11.94	3	3.15
6	2	10	16	12	11.83	4	4.25
7	2	10	18	12	11.87	6	6.10
8	2	10	21	12	11.95	9	9.30
9	2	10	22	12	11.90	10	10.50
10	2	10	26	12	11.92	14	14.25
11	2	10	30	12	11.89	18	18.60
12	2	10	50	12	11.93	38	38.45

Die Zahlen zeigen, daß durch überschüssige freie Säure der Verlauf der Umsetzung nur wenig beeinflusst wird. Im allgemeinen findet man etwas weniger freies Jod und mehr freie Säure, als der Theorie entspricht. Wird stärkere Säure verwendet, so findet man die Jodzahl noch etwas niedriger, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist; läßt man nach dem Mischen der Flüssigkeiten diese einige Zeit stehen und titriert dann, so ist die Jodzahl noch weiter gesunken. Jedoch liefs sich eine regelmäßige Abnahme der Jodzahl nicht feststellen. Zu den angeführten Versuchen wurde 21%ige Säure verwendet; nur in 3* und 4* wurde konzentrierte (38%ige) Säure zugegeben.

Tabelle III.

Nr.	Angewandte Menge in ccm von $\frac{1}{10}$ -norm.			Jod		Verflossene Zeit zwischen Mischen und Titration
	KJO ₃	KJ	HCl	Theorie	Gefunden	
1	1	5	25	6	5.85	—
2	1	5	25	6	5.77	15 Min.
3*	1	5	25	6	5.85	—
4*	1	5	25	6	5.78	15 Min.
5	1	5	25	6	5.78	30 Min.
6	1	5	25	6	5.85	45 Min.
7	1	5	25	6	5.84	60 Min.
8	1	5	25	6	5.85	90 Min.
9	1	5	25	6	5.84	3 h
10	1	5	25	6	5.80	4 h
11	1	5	25	6	5.65	5 h
12	1	5	25	6	5.75	6 h
13	1	5	25	6	5.40	24 h

Analog der später zu besprechenden Bildung von Chlorjod unter ähnlichen Verhältnissen, glaubte ich auch hier eine Bildung von Chlorjod als Ursache der auftretenden Differenzen annehmen zu müssen. Bei Versuchen über das Verhalten der Chlorjode hatte sich gezeigt, daß die Bildung derselben in Lösungen durch Schütteln befördert wird. Ich stellte deshalb Parallelversuche mit geschüttelten und nicht geschüttelten Lösungen an mit den gleichen Normallösungen, wie bei den vorher angeführten Reihen. Als Säure wurde durchgängig eine 21%ige benutzt. Nachfolgend eine Versuchsreihe:

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Mengen in ccm			Verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm		
	KJO ₃	KJ	HCl	nach Minuten	nicht geschüttelt	geschüttelt
1	1	5	25	15	5.88	5.90
2	1	5	25	15	5.84	5.91
3	1	5	25	20	5.84	5.90
4	1	5	25	30	5.84	5.91
5	1	5	25	30	5.87	5.90
6	1	5	25	45	5.88	5.91
7	1	5	25	45	5.87	5.91
8	1	5	25	60	5.86	5.90

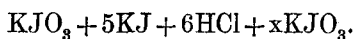
Die geschüttelten Lösungen wurden während der angegebenen Zeit in gleichmäßiger Bewegung gehalten. In den geschüttelten Lösungen steigt also die Jodzahl wieder und wird konstant; die Dauer des Schüttelns hat, wenn sie nicht zu klein ist, keinen Einfluß auf dieselbe. Läßt man die geschüttelte titrierte Lösung im verschlossenen Gefäß stehen — so daß der Einfluß des atmosphärischen Kohlendioxyds ausgeschlossen ist — so bläut sie nach einigen Minuten wieder nach. Titriert man dann so lange auf farblos, bis die Lösung auch nach längerem Stehen nicht mehr blau wird, so erhält man für die Jodzahl — bei den in der obigen Zusammenstellung verwendeten Mengen — einen Maximalwert von 5.96—5.97 ccm, der also dem theoretischen Werte sich sehr nähert, ihn aber niemals übersteigt. In der durch die Titration erhaltenen farblosen Flüssigkeit war nach 72 Stunden durch Baryumchlorid keine Schwefelsäure nachzuweisen. Befreit man die Lösung von Chlor und Jod und oxydiert durch konz. Salpetersäure, so erhält man die Schwefelsäurereaktion. Setzt man der Lösung nach der Titration eine neue Menge Jodatlösung zu, so wird wieder Jod frei; — das durch die Titration gebildete Jodid ist also unverändert vorhanden. Versuche, aus größeren Mengen der Titrationsflüssigkeit Chlorjod durch Äther, Benzol und dergl. zu extrahieren, waren ohne Resultat.

Man dürfte hieraus schließen können, daß Chlorjod nicht die Hauptursache der Störung ist, sondern vielleicht eine niedrig oxydierte Säure des Jods, worauf auch die zu groß gefundene Säurezahl hinweist. In geringen Mengen wird jedoch wohl auch in diesem

Fall Chlorjod gebildet werden, — vergl. die durch Schütteln hervorgerufene Steigerung der Jodzahl — nachzuweisen ist es aber nicht.

Wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht und oben bereits erwähnt wurde, ist der besprochene Fall — Säureüberschuss — nur bei Verwendung der Methode zur Bestimmung von löslichen Jodiden in Betracht zu ziehen und wird sich auch da nur dann störend bemerkbar machen, wenn der Säureüberschuss ein ziemlich großer ist; in diesem Fall müßte eben vor der Titration teilweise neutralisiert werden.

2. Überschuss von Jodat:



Wird ein Überschuss von Jodatlösung angewendet, so ergibt sich keine Störung der Umsetzung. Nur erhält man konstantere Resultate, da ja beim Abmessen der eben nötigen Flüssigkeitsmengen, wie es bei den in Tabelle I angegebenen Versuchen nötig war, geringe Schwankungen nicht völlig zu vermeiden sind. Der Überschuss scheint unverändert in der Lösung zu bleiben. Versetzt man die farblos titrierte Lösung nachträglich mit einer dem im Überschuss vorhandenen Jodat entsprechenden Säuremenge — Jodid ist genügend während der Titration gebildet worden — so wird so viel Jod frei, als dem anfangs überschüssig zugegebenen Jodat entspricht. Nachstehend eine Belegreihe; es sind wieder überall $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen verwendet.

Tabelle V.

Nr.	Angewandte Menge in ccm			Nachträglich zugegeben in ccm HCl	Verbrauchtes Thiosulfat in ccm	
	KJO ₃	KJ	HCl		1. Titration	2. Titration
1	2	5	6	6	6.00	5.98
2	2	5	6	6	6.00	6.01
3	2	5	6	6	6.01	6.00
4	3	5	6	12	6.00	12.02
5	3	5	6	12	6.00	11.97
6	5	5	6	—	6.00	—
7	5	5	6	—	6.01	—
8	5	5	6	—	6.00	—

3. Mangel an Jodat, z. B. $\text{KJO}_3 + 10\text{KJ} + 12\text{HCl}$.

Hat man zu wenig Jodat in die zu titrierende Flüssigkeit gegeben, so tritt die Entfärbung zu bald ein, da eben nur so viel Jodid und Säure sich umsetzt, als der vorhandenen Jodatmenge entspricht. Bei nachträglichem Zusatz von Jodat wird wieder die entsprechende Menge Jod freigemacht.

Es wurden beispielsweise gefunden (überall $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen):

0.2 ccm KJO_3 mit 5 ccm KJ und 6 ccm HCl brauchen 1.2 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

bei Zusatz von weiteren 0.8 KJO_3 wurden im ganzen 5.98 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gebraucht;

0.5 ccm KJO_3 mit 5 ccm KJ und 6 ccm HCl brauchen 3.01 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

nach Zusatz von weiteren 0.5 KJO_3 wurden im ganzen 6.00 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gebraucht.

Es ist also ein hier gemachter Fehler leicht zu erkennen, wenn man nach der Titration noch eine Kleinigkeit Jodatlösung zugiebt.

4. Überschufs von Jodid: $\text{KJO}_3 + 5\text{KJ} + 6\text{HCl} + x\text{KJ}$.

Ist ein Überschufs von Jodid in der Lösung, so hat das auf den Verlauf der Umsetzung keinen Einfluss. Es wird im Gegenteil, wie bei einem Überschufs von Jodat, die Genauigkeit und Konstanz der gefundenen Werte erhöht, da durch das überschüssige Jodid insbesondere einer Abscheidung von kleinen Jodmengen vorgebeugt ist. Nur wenn konzentrierte Säuren verwendet sind und die Lösung längere Zeit unverdünnt vor der Titration stehen bleibt, wird etwas Jod aus dem überschüssigen Jodid freigemacht und eine zu hohe Jodzahl gefunden. Das ist aber leicht durch entsprechende Verdünnung und sofortiges Titrieren zu vermeiden.

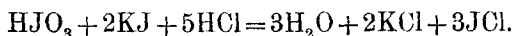
5. Mangel an Jodid, z. B. $\text{KJO}_3 + 3\text{KJ} + 6\text{HCl}$.

Die wichtigste Beeinflussung der Umsetzung in theoretischer und praktischer Hinsicht findet statt, wenn die Jodidmenge zu klein ist.

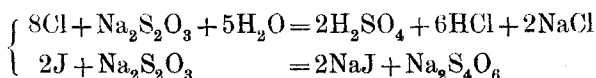
MEINEKE¹ giebt nach Ripper an, daß „wenn die Jodkaliummenge nicht von vornherein ausreicht, um das Jod vollständig zu zersetzen, viel weniger Natriumthiosulfat gebraucht wird, als der Berechnung entspricht und dass gleichzeitig reichliche Bildung von Schwefelsäure und auch eine Ausscheidung von Schwefel stattfindet. Infolge Mangels an Jodkalium kann nur ein kleiner Teil des Jods in Lösung bleiben, während sich die Hauptmenge als schwarzes Pulver abscheidet.“

MEINEKE hat hierüber eine Versuchsreihe angestellt „die Zahlen gewähren jedoch keinen genügenden Einblick in den Verlauf der sich vollziehenden Umsetzung“ und sind deshalb nicht veröffentlicht.

ROBERTS² hatte beobachtet, daß 2 Mol. KJ zu 1 Mol. HJO₃ in Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure gegeben werden mußten, ehe Jod frei wurde und stellte für den Verlauf der Umsetzung die Gleichung auf:

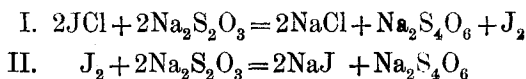


MEINEKE dagegen³ beobachtete bei den angegebenen Verhältnissen „reichliche Jodabscheidung“. Er meint, daß das Chlorjod im Sinne der Gleichungen:



reagieren müßte, nimmt also das Chlorjod von vornherein schon als vollständig zersetzt an; er verbrauchte aber bei seinen Versuchen mehr Thiosulfat als hiernach zu erwarten wäre. MEINEKE zieht hier die Bildung von niedrig oxydierten Jodverbindungen in Betracht.

Zunächst dürfte dem entgegenzustellen sein, daß aus einer Chlorjodlösung durch Thiosulfat zuerst Jod in Freiheit gesetzt und dann erst wieder gebunden wird. Versetzt man eine Chlorjodlösung mit wenig Thiosulfat, so wird sie augenblicklich durch ausgeschiedenes (jedoch gelöstes) Jod dunkel gefärbt. Die Umsetzung dürfte so verlaufen:



¹ Chem. Ztg. 1895, 2.

² Chem. Centrbl. (1894) 2, 511 nach Amer. Journ. Sc. Sill. 3, 48, 151.

³ l. c.

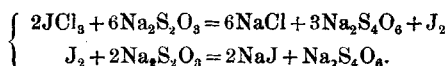
so daß theoretisch auf 2 Mol. JCl 4 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht werden.¹ Thatsächlich wird die Umsetzung nicht so glatt verlaufen, weil eben nicht das leicht zersetzliche Monochlorid, sondern hauptsächlich das Trichlorid in der Lösung enthalten ist. Jedenfalls aber muß, wenn überhaupt Chlorjode vorhanden sind, mehr Thiosulfat verbraucht werden, was ja auch durch das von MEINECKE angegebene Resultat bestätigt wird.

Da mir in den bei Jodkaliummangel erhaltenen Titrationsflüssigkeiten die Eigenschaften einer Chlorjodlösung — Geruch, Einwirkung auf die Epidermis etc. — vorhanden zu sein schienen, stellte ich Versuche an, ob die von ROBERTS behauptete, von MEINECKE verneinte Bildung von Chlorjod unter den angegebenen Verhältnissen nicht doch nachzuweisen sei. Es ergab sich folgendes:

Giebt man zu einer stark salzsauren Lösung von Jodsäure wenig Kaliumjodid und schüttelt gut durch, so geht die anfangs durch freies Jod braune Farbe der Lösung sehr rasch in eine hell weingelbe über; Stärke verursacht keine Bläuung mehr. Auf der Haut giebt diese Flüssigkeit Flecken von eigentümlich violett-brauner Farbe, die von Jodflecken ganz verschieden sind, dagegen in gleicher Weise durch wässrige Chlorjodlösung erzeugt werden. Diese Flecken verschwinden durch Thiosulfat nur langsam; auch macht sich fast sofort ein empfindlicher Hautreiz bemerkbar, der von Jod lange nicht in diesem Mafß hervorgebracht wird. Setzt man Chloroform zu, so ist eine violette Färbung meist gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Grade zu bemerken. Wird aber das Chloroform vor dem Schütteln zugesetzt, so tritt die Jodfarbe stark auf und ist durch nachträgliches Schütteln nur sehr schwer wieder zu entfernen. Aus diesem Verhalten dürfte sich der Widerspruch in den Angaben von MEINECKE und ROBERTS erklären lassen. Es gelang übrigens auch, die Richtigkeit der ROBERTS'schen Formel direkt zu erweisen.

Zu diesem Zweck wurden bestimmte Mengen von Lösungen bekannten Gehaltes an HJO_3 und KJ mit Salzsäure vermischt, gut geschüttelt und auf die Anwesenheit von freiem Jod geprüft. Da Stärkekleister bei Gegenwart von Chlorjod unbrauchbar ist — es

¹ JCl_3 verhält sich ähnlich und dürfte sich nach der Gleichung umsetzen:



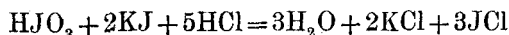
stellen sich gelbrote bis violette Färbungen ein, die sich, je mehr freies Jod neben Chlorjod vorhanden ist, allmählich nach Blau verschieben — so mußte Chloroform (event. CS_2) verwendet werden. Infolgedessen konnte jede Mischung nur zu je einem Versuch gebraucht werden und es mußte der Punkt, bei dem Jod frei wird, durch Interpolationsbeobachtungen festgestellt werden.

Benutzt wurden Lösungen von:

Jodsäure 0.7542 HJO_3 in 100 ccm H_2O

Kaliumjodid 2.3973 KJ in 100 ccm H_2O .

Als Säure wurde 21% Salzsäure benutzt. Nach der Gleichung



entspricht

1 ccm Jodsäurelösung = 0.007542 HJO_3 — 0.014238 KJ = 0.594 ccm der Jodidlösung.

Wie die unten folgende Reihe zeigt, wurde statt 0.594 ccm im Durchschnitt 0.609 ccm Jodidlösung verbraucht, ehe freies Jod nachzuweisen war; eine Zahl, die in Anbetracht der umständlichen Versuchsanordnung und der schwierigen Erkennung einer sehr schwach rötlichen Farbe des Chloroforms, sich der Theorie wohl genügend nähert.

Tabelle VI.

Nr.	Angewendete ccm der Lösung von		Freies Jod mit Chloroform
	HJO_3	KJ	
1	2	1.30	vorhanden
2	2	1.20	nicht nachzuweisen
3	2	1.27	vorhanden
4	2	1.21	nicht nachzuweisen
5	2	1.26	vorhanden
6	2	1.22	nicht nachzuweisen
7	2	1.25	vorhanden
8	2	1.23	wenig
9	2	1.24	vorhanden
10	6	3.67	vorhanden
11	6	3.65	nicht nachzuweisen
12	6	3.66	wenig
13	9	5.49	wenig
14	9	5.46	nicht nachzuweisen
15	9	5.47	Spuren

ROBERTS giebt ferner an,¹ dafs eine Bildung von Chlorjod auch stattfinde, wenn man freies Jod zu Jodsäure in salzsaurer Lösung giebt, nach der Gleichung:



„Setzt man zu einem Gemisch von Jodsäure und Salzsäure freies Jod, so bleibt die Lösung farblos“, d. h. farblos im Vergleich mit einer freies Jod enthaltenden Lösung; sie ist, wie die Flüssigkeit bei den vorigen Versuchen, weingelb gefärbt. Die angestellten Versuche bestätigten diese Angabe vollkommen. Dieselben mußten in derselben umständlichen Weise wie die vorigen vorgenommen werden; nur wurden, da die gewöhnliche Jodlösung wegen des Gehaltes an Jodid nicht zu verwenden ist, Lösungen von Jod und Jodsäure in verdünntem Alkohol (gleiche Volumina 96 %iger Alkohol und Wasser) angewendet. Die Lösungen enthielten:

Jod 0.5894 in 100 ccm,

Jodsäure 0.8437 in 100 ccm.

Nach obenstehender Gleichung entsprechen 1 ccm Jodsäurelösung = 0.008437 HJO_3 - 0.024344 J = 4.13 ccm Jodlösung.

Gefunden wurde durchschnittlich 4.117 ccm, wie aus nachstehender Tabelle VII ersichtlich ist.

Tabelle VII.

Nr.	Angewandte ccm der Lösung von		Freies Jod
	HJO_3	Jod	
1	2	8.20	nicht nachzuweisen
2	2	8.28	vorhanden
3	2	8.22	nicht nachzuweisen
4	2	8.26	vorhanden
5	2	8.24	nicht nachzuweisen
6	2	8.25	wenig
7	4	16.25	nicht nachzuweisen
8	4	16.50	vorhanden
9	4	16.35	nicht nachzuweisen
10	4	16.45	wenig
11	4	16.40	nicht nachzuweisen
12	4	16.38	Spuren

¹ l. c.

Durch diese Versuche ist gezeigt, daß sich unter den gegebenen Verhältnissen thatsächlich Chlorjod bildet.

Da nun die Sachlage bei unserer Titration eine ganz ähnliche ist — man muß ja bei der Umsetzung intermediäre Bildung von freier Jodsäure annehmen, — so dürfte auch hier die Bildung von Chlorjod als Hauptursache der Störung anzusehen sein. Da das Jod aus Mangel an Jodid in fester Form abgeschieden wird, so kann es leicht zur Bildung von Chlorjod kommen; scheidet sich dagegen, wie im 1. Fall (Überschuß von Säure = Mangel an Jodid und Jodat) kein Jod ab, so ist es in Form der Körper KJ_3 , K_2J_3 u. s. f., wenn auch nur lose, gebunden und kann daher nicht das auch sehr leicht zersetzliche Chlorjod bilden.

Nachstehend führe ich zwei Versuchsreihen an, bei denen zu wenig Jodid verwendet wurde. Im ersten Fall — Tabelle VIII — wurde mit verdünnten Lösungen, und zwar wie in früheren Versuchen mit $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen gearbeitet, die in 50 ccm H_2O gegeben wurden. Es ergab sich, wie MEINECKE angiebt, eine im allgemeinen — jedoch nicht stetig — mit abnehmender Jodidmenge abnehmende Jodzahl, geringe Abscheidung von festem Jod, und Schwefelsäure in der restierenden Flüssigkeit; Schwefelabscheidung konnte ich nicht beobachten. Der Endpunkt der Titration ist sehr ungenau, weil die Flüssigkeit immer wieder sich färbt und das Verschwinden der schmutzig-violetten Farbe nicht momentan eintritt. Angegeben ist der Punkt, wo die Entfärbung einigermaßen stabil bleibt. — Das überschüssige Jodat ist nach der Titration nicht mehr vorhanden.

Tabelle VIII.

Nr.	Anzahl der verwendeten ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen			Verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm	
	KJO ₃	KJ	HCl		
1	1	5	6	5.99	Theorie: 6 ccm
2	1	4	6	5.88	
3	1	3	6	5.72	
4	1	2	6	5.80	
5	1	1	6	5.54	
6	1	0.5	6	5.32	
7	1	0.2	6	5.40	
8	1	0.1	6	4.81	

In der nachstehenden zweiten Versuchsreihe wurde stärkere Salzsäure angewendet. Es tritt dann die Chlorjodbildung deutlicher hervor, da eine grössere Menge festen Jods abgeschieden wird; im übrigen stellen sich die Verhältnisse bei der Titration ähnlich denen in der vorigen Reihe. Benutzt wurde hier Normalsalzsäure-, $\frac{1}{10}$ -norm. Jodid- und -Jodatlösung.

Tabelle IX.

Nr.	Angewandte Mengen in cem			Verbrauchtes Thiosulfat in cem	
	KJO ₃	KJ	HCl		
1	2	10	1	10.01	Theorie: 10 cem
2	2	10	1	10.00	
3	2	6	1	9.96	
4	2	3	1	9.91	
5	2	3	1	9.80	
6	2	2	1	9.85	
7	2	1	1	9.50	
8	2	1	1	9.70	
9	2	1	1	9.30	
10	2	0.5	1	9.35	

Scheinbar widerspricht nun der Umstand, daß in den angeführten Reihen die Jodzahl zu niedrig gefunden wurde, der Annahme einer Chlorjodbildung — die Jodzahl sollte ja in dem Fall erhöht werden. Allein, wie schon oben bemerkt, diese Zahlen sollen nur zeigen, daß eine erste Entfärbung zu bald eintritt. Der Entfärbungspunkt ist durchaus inkonstant; es finden in der Lösung noch fortwährend Umsetzungen statt, wie das Nachfärben derselben beweist. Titriert man dann immer wieder auf farblos, oder titriert man absichtlich sehr langsam, so erhält man nicht, wie MEINECKE angiebt, zu niedere, sondern zu hohe Jodzahlen, was beim 1. Fall — Säureüberschuß — niemals beobachtet wurde. Besonders tritt dies hervor, wenn man vor der Titration gut schüttelt oder längere Zeit stehen läßt. Einige Male erhielt ich unter solchen Umständen Jodzahlen, die um ein Mehrfaches zu hoch waren, jedoch gelang es nicht, einigermaßen sich gleichende Werte zu erhalten.

Wie aus diesen Erörterungen hervorgeht, ist der Mangel an Jodid bei der Titration im stande, bedeutende Fehler zu veran-

lassen. Doch kann dies trotzdem der Verwendung der Methode in der Praxis nicht hinderlich sein, da sich eben der Jodidmangel durch Ausscheidung von festem Jod dem Titrierenden selbst anzeigt, also die Fehlerquelle leicht zu vermeiden ist.

Nach diesen theoretischen Auseinandersetzungen sind nun noch einige Angaben, betreffend die

Praktische Ausführung und Verwendbarkeit der Methode
zu machen.

Abgesehen von der durch die Methode gegebenen direkten Verbindung der Jodometrie mit der Alkalimetrie (resp. Acidimetrie), ist sie auch wegen ihrer grossen Genauigkeit bei weitem der Alkalimetrie überlegen. In einer Lösung von 100 ccm Volum, die je 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodid- und Jodatlösung enthält, genügen 0,02 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure (= 1 Tröpfchen aus einer ausgezogenen Röhre), um eine sehr deutliche Blaufärbung hervorzurufen.

Was die Ausführung der Titration betrifft, so ist vor allem darauf zu achten, daß man immer gut ausgekochtes Wasser verwendet, wegen der Einwirkung des gelösten Kohlendioxyds. Einige wenige Bläschen direkt eingeleiteten Kohlendioxyds genügen, um merkbare Mengen Jod in der Mischung von Jodid- und Jodatlösung in Freiheit zu setzen. Die nötigen Mengen der Salzlösungen bestimmt man am besten ungefähr in einem Vorversuch; die Menge des zugesetzten Jodids genügt, wie früher erwähnt, wenn keine Abscheidung von Jod stattfindet — die des Jodats, wenn auf nachträglichen Zusatz von Jodat keine Nachbläuung erfolgt. Ein Zuviel beider Salze schadet nicht, erhöht gegenteils die Genauigkeit. Für die Praxis dürften sich gesättigte (4%) Kaliumjodatlösung und 10%ige Jodidlösung empfehlen. Erstere Lösung hält sich lange Zeit; die des Jodids färbt sich nach einiger Zeit durch ausgeschiedenes Jod, wenn das Salz nicht ganz jodatfrei war und die Lösung nicht unter Abschlufs von Luft und Licht aufbewahrt wird. Ein jodatfreies Jodid, das man schwer erhält, zu verwenden, ist jedoch vollkommen unnötig. Die Lösung kann durch Zusatz einer Spur Thiosulfat wieder gebrauchsfertig gemacht werden. Vorzügliches Augenmerk ist auf eine gute Stärkelösung zu richten. Am besten verwendet man die durch Erhitzen mit Glycerin dargestellte, sogen. wasserlösliche Stärke, deren Lösung sich ziemlich lange hält. Jedoch muß auch diese gut geklärt sein und muß, sobald sich die geringste

Flockenbildung zeigt, wieder filtriert werden, da die ausgeschiedenen Flöckchen häufig eine sonst nicht erklärliche Nachbläuung verursachen. Es ist dann deutlich wahrzunehmen, wie das Blauwerden von diesen festen Teilchen ausgeht. — Man giebt natürlich auch hier die Stärkelösung erst zu, wenn der größte Teil des Jods bereits gebunden ist. Wer übrigens ein für Gelb einigermaßen empfindliches Auge besitzt, kann bei Verwendung einer rein weißen Unterlage die Stärke ganz weglassen; der Umschlag ist ebenso deutlich wahrnehmbar, wie bei Anwesenheit von Stärke.¹

Über den Einfluss der Verdünnung hatte ich, bevor mir die Abhandlung von FURRY² zu Gebote stand, Versuche angestellt, von denen ich in Tabelle X eine Reihe folgen lasse. Sie stimmen ziemlich mit den von FURRY angegebenen überein. Jedoch scheinen mir Versuch 9—12 darauf hinzudeuten, daß das Minus der Jodzahl einfach einer infolge der starken Verdünnung eintretenden Reaktionsverzögerung zuzuschreiben ist, da nach der angegebenen Nachtitration von Versuch 9—12 eine Nachbläuung trotz längerem Stehen nicht mehr eintrat. FURRY hat bei seinen Versuchen auch eine Nachbläuung bei weniger verdünnten Lösungen angegeben und daraus den Schluss gezogen, daß das Nachbläuen überhaupt „fast allein einem Rest der Säure zuzuschreiben sei und nur zum kleinen Teil der atmosphärischen Kohlensäure“.

Dieser Meinung kann ich um so weniger zustimmen, als ich bei Verdünnungen unter 100 ccm bei sonst einwandfreien Bedingungen eine Nachbläuung erst nach längerem Offenstehen der Flüssigkeit eintreten sah. War die Luft ziemlich rein, so dauerte es oft bis zwei Tage, ehe die Flüssigkeit wieder blau wurde. Diese Ursache der Nachbläuung dürfte daher nur für stark verdünnte Lösungen anzusprechen sein. Aus diesem Grunde möchte auch die von MEINEKE entgegen PFLÜGER und BOLAND verlangte sofortige Titration nur für nicht stark verdünnte Lösungen zu empfehlen sein. Liegen aber sehr verdünnte Lösungen vor, so ist es besser, vor der Titration kurze Zeit — höchstens 30 Minuten — zu warten. Umschütteln beschleunigt auch hier die Vollendung der Reaktion. Die von PFLÜGER und BOLAND verlangte Wartezeit von 24 Stunden ist wohl zu lange und kann nur Ungenauigkeiten hervorrufen.

¹ PFLÜGER u. BOLAND, *Arch. Phys.* **36**, 102; vgl. auch *Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 635.

² l. c.

Tabelle X.

Nr.	Angewandte Mengen in ccm			Verdünnungs- volum mit H ₂ O ccm	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung	
	4% KJO ₃	10% KJ	$\frac{1}{10}$ -norm. HCl		1. Titration	2. Titration nach 15 Min.
1	1	6	5	10	4.99	—
2	1	6	5	10	5.00	—
3	1	6	5	20	5.00	—
4	1	6	5	20	5.00	—
5	1	6	5	50	5.00	—
6	1	6	5	50	4.99	—
7	1	6	5	100	4.98	—
8	1	6	5	100	4.99	—
9	1	6	5	200	4.94	5.01
10	1	6	5	200	4.93	4.99
11	1	6	5	500	4.70	5.00
12	1	6	5	500	4.68	5.01

Es giebt also die bei der zweiten Titration erhaltene Summe der beiden Titrationsen die genaue Jodzahl. Eine Nachbläuung fand dann in verschlossenem Gefäße nicht mehr statt.

Das von FURRY beobachtete Auftreten von Joddampf über der Titrationsflüssigkeit ist nur dann so stark, daß es von Einfluß sein könnte, wenn die Flüssigkeit ziemlich konzentriert ist und ihre Temperatur 15° übersteigt, oder wenn wegen Jodmangel festes Jod abgeschieden wird. Nach der Titration konnte ich nie Joddampf wahrnehmen; derselbe wird beim Zufliessen des Thiosulfats vollständig absorbiert.

Als Beleg für die Genauigkeit, welche mit dieser maßanalytischen Methode zu erreichen ist, seien noch drei Versuchsreihen angeführt, die zu Vergleichszwecken angestellt wurden. Wie nebenbei aus b) ersichtlich, läßt sich die Methode auch umgekehrt zur Bestimmung einer Thiosulfatlösung verwenden.

a) Der Gehalt verschiedener Chlorwasserstofflösungen wurde bestimmt:

Gehalt	Gefunden
0.723%	0.773%
0.139 „	0.142 „
0.816 „	0.816 „
3.624 „	3.626 „

b) Der Gehalt verschiedener Thiosulfatlösungen wurde bestimmt:

Gehalt	Gefunden
0.566 ‰	0.571 ‰
0.370 „	0.372 „
0.603 „	0.608 „
0.149 „	0.156 „
0.161 „	0.167 „

c) Die Konstanz der Wirkungswerte wurde geprüft:

ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Salzsäure verbraucht	ccm Thiosulfatlösung ($\frac{1}{10}$ -norm.)	1 ccm der Säure entspricht \times ccm Thiosulfat
1	1.05	1.05
2	2.10	1.05
4	4.25	1.063
5	5.25	1.05
6	6.30	1.05
7	7.40	1.057
10	10.50	1.05
20	21.00	1.05
25	26.30	1.052
50	53.00	1.06

Leider ist die Anwendbarkeit der Methode auf die starken Mineralsäuren beschränkt. Daß die organischen Säuren — auch Oxalsäure — keine Resultate geben, wurde schon von FURRY und GRÖGER gezeigt. Trotzdem sind sonderbarerweise in der von CLASSEN besorgten Neuauflage von MOHR's Titrimethode¹ gerade zwei solche Säuren, nämlich Essigsäure und Oxalsäure, zu Beispielen gewählt, obwohl gleichzeitig die Arbeit von GRÖGER — in der dieser die Nichtbrauchbarkeit eben der Säuren nachweist — zitiert ist!

Ebenso, wie die freien Säuren, hindern übrigens auch ihre Salze die Titration, während die Salze der verwendbaren Säuren nur in ganz konzentrierter Lösung und in geringem Maß von Einfluß sind.

¹ 7. Aufl. 1896, S. 383—384.

Von der Borsäure hat FURRY gezeigt, daß sie nur zum kleinen Teil in Reaktion tritt, also nicht zu brauchen ist.

Über die Phosphorsäure konnte ich in der Litteratur nichts finden; doch liefs sich voraussehen, daß dieselbe nicht zu benützen sei, und haben die angestellten Versuche dies bestätigt. Neuerdings will CHRISTENSEN¹ durch Verwendung von KBrO_3 statt KJO_3 gute Resultate bei Phosphor- und Arsensäure erhalten haben.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. MEDICUS, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit im technologischen Institut der Universität Würzburg entstanden ist, für das mir erwiesene Wohlwollen und die bereitwillige Unterstützung meinen herzlichen Dank zu sagen.

¹ *Pharm. Ztg.* **41**, 326.

Würzburg, Technologisches Institut der Universität, 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1899.