

E. In ammoniakhaltiger Lösung verhält sich Jod gegenüber Natriumtetrathionat wie Kaliumjodat; es verschwindet jedoch ein wenig Ammoniak.

F. In ammoniakhaltiger Lösung oxydirt Jod Natriumthiosulfat zu einer Mischung von Sulfat und Tetrathionat bei einem kleinen Verlust an Ammoniak.

G. In neutraler Lösung wird Natriumtetrathionat durch Jod zu Sulfat oxydirt, indem die Lösung stark sauer wird.

H. Durch eine salzsaure Lösung von Kaliumjodat wird Natriumthiosulfat in eine Mischung von Tetrathionat und Sulfat umgebildet, wodurch die Lösung sauer bleibt.

Eine Titration von Ammoniak nach der oben erwähnten jodometrischen Methode (Stehen mit Ueberschuss von Thiosulfat und Zurücktitriren mit Jod) ist demnach nicht möglich, da einerseits Antheile der Thioschwefelsäure nach A oxydirt werden und andererseits die Titration der hierdurch entstandenen ammoniakhaltigen Lösung einen grösseren Verbrauch an Jod nach F verursacht. Die letztere Wirkung ist aber zu gering, um die erstere auszugleichen, so dass der Thiosulfatverbrauch zu gross wird und somit die Ammoniakmenge zu gering gefunden werden muss.

Die Arbeit von Jörgensen gibt auch eine Erklärung für die ungünstigen Resultate, welche C. F. Walker<sup>1)</sup> nach der von E. Riegler<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Methode bei der Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure erhielt.

**Zur Titerstellung in der Jodometrie.** Die verschiedenen Oxydationsmittel, welche bei der Titerstellung in der Jodometrie zur Abscheidung von Jod aus angesäuerter Jodkaliumlösung benutzt werden, sind von Julius Wagner<sup>3)</sup> vergleichend auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Der Verfasser weist darauf hin, dass es vor allem erforderlich ist, die zu verwendenden Reagentien auf ihre Reinheit zu prüfen, und stellt in dieser Hinsicht folgende Forderungen auf.

1. Das Kaliumbichromat darf beim Umkrystallisiren seinen Wirkungswerth nicht ändern und werde fein gepulvert bei 100° C. getrocknet. Ein Schmelzen ist überflüssig und nicht rathsam. Das Kaliumbichromat

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. anorgan. Chemie **16**, 99.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift **35**, 308 (1896).

<sup>3)</sup> Maassanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig, Oscar Leiner. 1898; vom Verfasser eingesandt.

kann zur Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung, aus weiter unten zu erörternden Gründen, nur unter besonderen Voraussetzungen verwendet werden. Man kann  $\frac{1}{20}$  Normal-Thiosulfatlösung einstellen, wenn man ein Gemisch von 20 cc  $\frac{1}{20}$  Normal-Bichromatlösung, 20 cc  $\frac{2}{10}$  Normal-Jodkaliumlösung und 10 cc Doppelnormal-Salzsäure titrirt und das Atomgewicht des Chroms beim Abwägen des Bichromats mit 51,85 annimmt.

2. Kaliumbijodat darf beim Umkrystallisiren für sich oder unter Zusatz von 2  $\frac{0}{10}$  Jodsäure seinen Wirkungswerth nicht ändern. Beim Umkrystallisiren für sich wird Trijodat zerstört, beim Umkrystallisiren mit Jodsäure wird das etwa vorhandene Kaliumjodat in Bijodat übergeführt. Man kann das Salz auch mit Thiosulfat prüfen, wenn dieses nach der Vorschrift unter 1 gestellt ist. Es genügt das Salz über Schwefelsäure im Vacuum zu trocknen, ein Trocknen bei höherer Temperatur hält Wagner dagegen für bedenklich.

3. Kaliumjodat, Kaliumbromat und Natriumjodat dürfen beim Umkrystallisiren ihren Wirkungswerth nicht ändern oder müssen sich mit der nach 1 oder 2 gestellten Thiosulfatlösung als richtig erweisen.

4. Natriumbromat darf beim Fällern mit Alkohol aus wässriger Lösung keinen veränderten Wirkungswerth zeigen und muss den Vergleich mit den früher genannten Salzen bestehen.

Alle Titerstellungen und Vergleiche sind innerhalb einer Fehlergrenze von 1  $\frac{0}{100}$  bei mindestens drei Bestimmungen auszuführen.

Unter den verschiedenen Oxydationsmitteln verdienen das Kaliumbijodat und demnächst das Kaliumbromat die meiste Empfehlung, die Verwendung von Natriumbromat ist dagegen nicht anzurathen.

Aus der vergleichenden Untersuchung geht hervor, dass das Kaliumbichromat einen grösseren Wirkungswerth besitzt als alle anderen Oxydationsmittel. Der Verfasser schreibt dies dem Umstande zu, dass die in der angesäuerten Lösung des Bichromats vorhandene Chromsäure katalytisch beschleunigend auf die Reaction zwischen dem in allen Flüssigkeiten vorhandenen Luftsauerstoff und der Jodwasserstoffsäure einwirkt, in ähnlicher Weise, wie dies von W. Ostwald<sup>1)</sup> bei der

---

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 2, 137.

Einwirkung einer Lösung von Chromsäure auf die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure nachgewiesen ist. Der Wirkungswerth des Kaliumbichromats ging auch in der That auf den der anderen Oxydationsmittel herab, als einige Versuche unter möglichstem Ausschluss des Sauerstoffs ausgeführt wurden.

In Bezug auf die allgemeine Ausführung der jodometrischen Bestimmungen <sup>1)</sup> betont der Verfasser die Nothwendigkeit, bei der Titration des freien Jods unter allen Umständen in Flaschen zu arbeiten. Bei der Bestimmung im Becherglase geht nicht nur Jod verloren, sondern die Zahlen weichen auch von einander in durchaus unzulässiger Weise ab; bessere Resultate werden dagegen auch im Becherglase bei grösserem Jodkaliumzusatz gewonnen. Ein längeres Stehen der Proben vor dem Titriren scheint nicht rathsam zu sein, obgleich der Einfluss nicht sehr beträchtlich ist, wenn im zerstreuten Licht eines trüben Tages gearbeitet wird.

---

<sup>1)</sup> Bei seinen Versuchen hat der Verfasser neben löslicher Stärke (nach Zulkowsky) und Jodzinkstärke eine „raffinierte Ozonstärke“ und eine „lösliche Ozonstärke“ verwandt. Die letzteren Präparate (ein 5 kg Packet lösliche Stärke kostet einschliesslich Porto Mark 1,80) stammten aus der Stärkefabrik von Carl Conrad in Kyritz. Nach der Angabe des Fabrikanten verkleistert die raffinierte Stärke bei dem Kochen, die lösliche löst sich wasserklar. Nach Wagner kann man jedoch auch aus der ersteren eine 2—3procentige wasserklare Lösung herstellen.

Ein Unterschied in der Brauchbarkeit der verschiedenen Stärkelösungen ergab sich nicht.

Verwandt wurden durchweg 2procentige Lösungen, die so bereitet wurden, dass die Stärke mit wenig kaltem Wasser verrieben in die erforderliche Menge siedenden Wassers unter Umrühren eingegossen, und die Lösung rasch abgekühlt wurde.

---