

mit Salzsäure angesäuert, das Becherglas sofort bedeckt und nach völliger Auflösung des Niederschlages, welche sehr schnell erfolgt, das in Lösung befindliche Jod rasch mit Thiosulfatlösung titriert. In einigen Fällen, wo die Niederschläge von der Platinenschale abblätterten, wurden dieselben auf einem Asbestfilter gesammelt, gewaschen, sammt dem Asbest in einen Kolben gespült und in diesem erst durch Jodkalium und Salzsäure in Lösung gebracht.

Es wurde in keinem Falle die dem Mangangehalt entsprechende Menge Hyperoxydsauerstoffes gefunden, sondern nur 94,2 bis 96,3 Proc. derselben. Da bei der beschriebenen Art der Ausführung nur äusserst geringe Jodverluste durch Verdunstung eintreten konnten, so geht daraus hervor, dass der Manganniederschlag weniger Sauerstoff enthält, als der Formel  $MnO_2$  entspricht.

Bei Anwendung einer Mangansulfatlösung, die durch Auflösung einer genau gewogenen Menge reinen, wasserfreien, grünen Manganosulfides in der eben hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen bis zur Trockene und Wiederauflösen des Trockenrückstandes in Wasser dargestellt worden war, wurden im elektrolytischen Niederschlag 94,0 bis 96,1 Proc. der theoretischen Menge des Hyperoxydsauerstoffes gefunden.

Ferner habe ich zur Bestätigung jene Methode, die ich früher schon<sup>3)</sup> zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der bei der Reduction des Kaliumpermanganates entstehenden Niederschläge benutzt habe, eingeschlagen. Kaliumpermanganatlösung wurde mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt, mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Das gleiche Volum derselben Lösung wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Oxalsäurelösung entfärbt, der Elektrolyse unterworfen und der Gehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Niederschlages an Hyperoxydsauerstoff, wie oben, jodometrisch mit derselben Thiosulfatlösung gemessen. Ist im Niederschlag das Mangan in der Oxydationsstufe  $MnO_2$ , enthält er also  $\frac{2}{5}$  des im Permanganat vorhandenen wirksamen Sauerstoffes, so müssen sich die Volume der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung wie 5 : 2 verhalten. Statt dessen wurde das Verhältnis 5 : 1,880 bis 5 : 1,922 gefunden, d. h. es kommen im Niederschlag auf je 1 Atom Mangan  $1,880 : 2 = 0,940$  bis  $1,922 : 2 = 0,961$  Atome Hyperoxydsauerstoffes.

<sup>3)</sup> Chemikerzg. 1894, No. 40.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass das Mangan in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Niederschlage nicht genau in der dem Hyperoxyd entsprechenden Oxydationsstufe enthalten ist. Ob bei geänderten Bedingungen der Elektrolyse nicht noch grössere Schwankungen im Sauerstoffgehalt eintreten können, habe ich nicht weiter untersucht, scheint mir aber sehr wahrscheinlich zu sein. Dass es überhaupt auf nassem Wege nicht gelingt, Manganhyperoxydhydrate mit dem dieser Oxydationsstufe genau entsprechenden Sauerstoffgehalte darzustellen, wurde schon von Gorgau<sup>4)</sup> nachgewiesen.

Bei der jodometrischen Untersuchung des Manganniederschlages findet man also nur rund 94 bis 96 Proc. des wirklich vorhandenen Mangans. Berechnet man wie Rüdorff das Mangan aus dem Gewicht des bei 60° getrockneten Niederschlages nach der Formel  $MnO_2 + H_2O$ , so erhält man 99,1 bis 99,3 Proc. der der tatsächlich vorhandenen Oxydationsstufe entsprechenden (nach den Formeln  $MnO \cdot O_{0,94} + H_2O$  bis  $MnO \cdot O_{0,96} + H_2O$  berechneten) Mengen. Da die Überführung des Manganniederschlages in Sulfat auch nur Näherungswerte gibt (bei zu schwachem Erhitzen des Sulfates zu hohe, bei zu starkem zu niedrige), so müsste man, um eine wirklich genaue Bestimmung des Mangans auszuführen, den elektrolytisch abgeschiedenen Niederschlag in wasserfreies Manganosulfid verwandeln, was so umständlich wäre, dass der ganze Vorzug der Elektrolyse vor der gewöhnlichen Gewichtsanalyse — Einfachheit der Arbeit bei genügender Genauigkeit — verloren ginge.

K. K. Staatsgewerbeschule Wien I, April 1895.

## Über die Hübl'sche Jodadditionsmethode.

Von

Dr. Julius Ephraim,

Assistent der Versuchsstation der königlichen landwirthschaftlichen Akademie Poppelsdorf-Bonn.

Trotz der zahlreichen Arbeiten über die Hübl'sche Jodadditionsmethode ist die Theorie dieser für die Analyse der Fette so überaus wichtigen Methode noch wenig aufgeklärt. Hübl selbst gibt in seiner grundlegenden Arbeit an, dass bei der Einwirkung der Quecksilberchlorid-Jodlösung auf die ungesättigten Fette Chlorjodadditionsverbindungen der letzteren entstehen. Eine wei-

<sup>4)</sup> Chem. Centralblatt 1890 II, 85.

tere Erklärung des Zustandekommens jener Verbindungen, namentlich der Wirkungsweise des Quecksilberchlorids, wird jedoch nicht gegeben. Bald nach dem Bekanntwerden der Hübl'schen Methode hat Schweissinger<sup>1)</sup> in einer kurzen, aber sehr bedeutsamen Arbeit nachgewiesen, dass in der Hübl'schen Quecksilberchlorid-Jodlösung ein theilweiser Austausch des an Quecksilber gebundenen Chlors gegen Jod stattfindet. Schweissinger, der in seiner Arbeit nur auf die Veränderlichkeit der Jodlösung aufmerksam machen wollte, hat sich über die Bedeutung der von ihm ermittelten Thatsachen für die Erklärung der Jodadditionsmethode übrigens nicht ausgesprochen. Diese Arbeit ist auch späterhin für die Erklärung der Theorie der Hübl'schen Jodadditionsmethode nicht herangezogen worden. Auf die Unwahrscheinlichkeit, dass sich bei der Einwirkung der Hübl'schen Quecksilberchlorid-Jodlösung auf die ungesättigten Fett-säureverbindungen wirklich Jodadditionsverbindungen bilden, hat dann C. Liebermann daraus geschlossen, dass ihm die Isolirung derartiger Verbindungen, die bereits auf anderem Wege dargestellt worden waren, nicht gelang. F. Gantter<sup>2)</sup> hat die Ansicht ausgesprochen, „dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Quecksilberchlorid auf die Fette nicht reine Jodaddition stattfindet, sondern dass die Einwirkung weiter geht“. Er behauptete weiter, „dass das Quecksilberchlorid bei der Hübl'schen Methode eingreift und dass daher die nach derselben gefundenen Jodzahlen nicht das wahre Jodadditionsvermögen der Fette ausdrücken“.

Aus den mitgetheilten Ansichten über die Jodadditionsmethode ist wohl ersichtlich, dass die Art des Vorganges, der bei der Einwirkung der Hübl'schen Quecksilberchlorid-Jodlösung auf die Fette stattfindet, durchaus unaufgeklärt ist. Bei diesen Kenntnissen über die Theorie der Jodadditionsmethode scheint die Publication der folgenden Beobachtungen, deren Veröffentlichung aus äusseren Gründen schon jetzt erfolgt, nicht unangebracht zu sein, da schliesslich ja nur das Verständniß einer analytischen Reaction ein endgültiges Urtheil über die Brauchbarkeit zulässt.

Die Hübl'sche Vorschrift zur Ermittlung der Jodzahl bestimmt, dass die Quecksilberchlorid-Jodlösung mit Jodkalium versetzt und dann nach Zusatz von Wasser mit Na-

triumhyposulfitlösung titriert wird. Der Zweck des Jodkaliumzusatzes wird im Allgemeinen dahin erklärt, dass das beim Zusatz von Wasser sonst ausfallende Jodquecksilber in Lösung gebracht werden soll. Es gelingt jedoch, auch ohne Jodkaliumzusatz die Hübl'sche Lösung zu titriren, wenn man der alkoholischen Lösung einige Tropfen Chloroform zusetzt. Dann erhält man schliesslich zwei deutlich von einander getrennte Flüssigkeitsschichten, von denen die obere, klar durchsichtige ganz schwach gelblich gefärbt ist. Das Eintreten dieser Färbung zeigt das Ende der Reaction an und ist völlig scharf zu erkennen. Bei der Titration der Hübl'schen Lösung wurden die folgenden Werthe gefunden.

Titer der Hyposulfitlösung:  
1 cc = 0,01277 g Jod = 0,0158874  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Je 25 cc der Hübl'schen Lösung verbrauchten:  
Ia) 10,70 cc Natriumhyposulfitlösung  
Ib) 10,70 cc -  
Ic) 10,60 cc -

Titer der Hyposulfitlösung:  
1 cc = 0,012232 g Jod.  
Je 10 cc der Hübl'schen Lösung verbrauchten:  
IIa) 5,15 cc Natriumhyposulfitlösung  
IIb) 4,90 cc -

Dieselben Lösungen ergaben nach Zusatz von Jodkalium die folgenden Werthe:  
25 cc verbr.: Ia) 46,85 cc Natriumhyposulfitlösung  
Ib) 46,75 cc -  
10 cc II 18,75 cc -

Lösung I war bei der Titration 3 Tage alt, Lösung II 14 Tage. Aus den mitgetheilten Zahlen ergibt sich der Schluss, dass in der Hübl'schen Quecksilberchloridlösung ein Körper vorhanden ist, der aus Jodkalium Jod abzuscheiden vermag. Da weder Quecksilberchlorid noch Alkohol u. dgl. die Abscheidung des freien Jods aus Jodkalium bewirken kann, so ist dieser Vorgang nur durch eine im Schoosse der Lösung zwischen den vorhandenen Stoffen stattgefundene Reaction zu erklären. Es muss eine Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid erfolgt sein, da Jod in dieser Richtung nicht auf Alkohol wirken kann und auch Quecksilberchlorid mit Alkohol nicht derartige Producte zu liefern vermag.

Es ist dies nur derartig zu erklären, dass das Jod einen Theil des im Quecksilberchlorid vorhandenen Chlors unter gleichzeitiger Entstehung einer Chlorjodverbindung ersetzt. (Die Bildung von freiem Chlor ist unwahrscheinlich, weil die Hübl'sche Lösung bedeutend haltbarer ist, als es eine alkoholische Chlorlösung sein könnte.) Die Bildung von Quecksilberjodid-Quecksilberchlorid-Doppelverbindungen hat bereits Schweissinger bewiesen und auch die

<sup>1)</sup> Pharm. Centr. 1887, 146 und Ephraim: „Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel“ S. 130.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie 32, 180. „Originalarbeiten“ S. 137.

Beobachtung von Lassaigne angeführt, dass bei der Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid Chlorjod entsteht<sup>3)</sup>). Neu ist aber der zahlenmässige Beweis, dass in der Hübl'schen Jodlösung fast gar kein freies Jod vorhanden ist, vielmehr sich eine Verbindung findet, die erst aus dem Jodkali die Hauptmenge des bei der in üblicher Weise vorgenommenen Titration gefundenen Jods freimacht. Schweissinger erklärte die Veränderlichkeit und die geringe Haltbarkeit der Hübl'schen Jodlösung durch die im Laufe der Zeit erfolgende Einwirkung des Jods auf Quecksilberchlorid. Aus den oben mitgetheilten Zahlen folgt aber klar, dass eine Einwirkung des Jods auf Quecksilberchlorid nicht in geringem, sondern in sehr bedeutendem Maasse erfolgt, so dass sie keineswegs als eine secundäre Nebenreaction zu bezeichnen ist. Die Bildung des erwähnten Körpers erfolgt auch nicht allmählich, sondern sofort beim Zusammenmischen der Sublimatlösung mit der Jodlösung. Dies beweist die Untersuchung des Verhaltens frischer Quecksilberchlorid-Jodlösung.

25 cc verbrauchten:

I. Unmittelbar nach dem Mischen		
a) ohne Jodkali 14,30 cc	Natriumhyposulfatlösung	
b) mit - 51,10 cc	-	-
II. nach 20 Minuten		
a) ohne Jodkali 14,45 cc	-	
b) mit - 50,25 cc	-	-
III. nach 4 Stunden 50 Min.		
a) ohne Jodkali 13,25 cc	-	
b) mit - 48,95 cc	-	-

Titer der Natriumhyposulfatlösung:

$$1 \text{ cc} = 0,015218 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,01223 \text{ g Jod.}$$

Diese Zahlen zeigen zweifellos, dass der aus Jodkalium Jod ausscheidende Stoff sofort bei der Einwirkung von Jodlösung auf Quecksilberchlorid entsteht.

Wenn nun der Schluss richtig ist, dass die Ergebnisse der Titration das Vorhandensein einer Chlorjodverbindung anzeigen, so müssen auch die beiden bekannten Jodchlorverbindungen, das Jodmonochlorid und das Jodtrichlorid, durch Natriumhyposulfatlösung ohne Jodkaliumzusatz zu titriren sein. (Die Bestimmung beider Verbindungen erfolgte bisher durch Titration der aus Jodkalium frei gemachten Jodmenge.) Wenn man eine alkoholische Lösung von Jodmonochlorid, die gelblich-orange aussieht und mit Jodstarkelösung eine röthliche Färbung gibt, mit Natriumhyposulfatlösung versetzt, so er-

folgt auf Zusatz des ersten Tropfens eine intensive Braunfärbung und nach weiterem Zusatz tritt die Blaufärbung der Jodstärke auf. Bei der Zersetzung des Jodmonochlorids durch Natriumhyposulfatlösung wird also zuerst das Chlor angegriffen und erst später nach der Bindung des Chlors wird auch auf das Jod eingewirkt.

25 cc Chlorjodlösung verbrauchten:  
(1 cc Natriumhyposulfatlösung = 0,0158874 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

a) 19,65 cc	Natriumhyposulfatlösung
b) 19,65 cc	-
c) 19,65 cc	-
d) 19,45 cc	-

Die Jodmonochloridlösung kann also mit Natriumhyposulfatlösung direct titriert werden. Das Gleiche wurde für Jodtrichlorid gezeigt.

Es fragte sich nun, welche Chlorverbindung des Jods in der Hübl'schen Jodlösung vorhanden ist. Zunächst konnte man an Jodtrichlorid denken. Die Annahme, dass in der Hübl'schen Jodlösung diese Verbindung vorhanden sei, lag um so näher, als R. Seeliger<sup>4)</sup> im vorigen Jahre die Bestimmung der Jodzahlen durch Jodtrichlorid vorgeschlagen hatte. Seeliger fasste das im Jodtrichlorid enthaltene Jod als „Chlorüberträger“ auf und ist der Ansicht, dass durch Verwendung von einer Jodtrichlorid enthaltenden Lösung eine der Jodzahl entsprechende Chlorzahl gebildet wird. Es war also das Verhalten des Jodtrichlorids gegen Fettverbindungen, das Seeliger nur bei der Ölsäure geprüft hatte, näher zu untersuchen. Seeliger stellte die Jodtrichloridlösung her, indem er einen constanten Chlorstrom in eine Lösung von 10 g Jod in 200 cc Alkohol bis zum Eintreten der Purpurfärbung einleitet und nach Verjagung des freien Chlors durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf 250 cc auffüllt. Diese Darstellungsweise der Lösung ist jedenfalls nicht sehr glücklich gewählt, da das Jodtrichlorid in guter Reinheit (das Präparat ist in das „Ergänzungsbuch des Arzneibuches“ aufgenommen) im Handel zu haben ist und die Selbstdarstellung durchaus keine Vortheile, sondern nur Nachtheile bieten kann. Die folgenden Versuche wurden mit Jodtrichlorid von E. Merck angestellt. Aus Seeliger's Vorschrift, nach welcher 250 cc Alkohol 10 g Jod enthalten, berechnet sich ein der angewandten Jodmenge entsprechender Gehalt an Jodtrichlorid zu 18,38 g. Es wurden daher 18,4 g Jodtrichlorid in 250 cc Alkohol gelöst. Untersucht wurde „Ölsäure optimum“. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

<sup>3)</sup> Vgl. Bornemann: Über Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. Liebig's Annalen 1877, Bd. 189, S. 189.

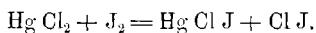
<sup>4)</sup> Pharm. Centr. 1894, S. 89, „Originalarbeiten“ S. 138.

Titer der Natriumhyposulfitlösung  
1 cc = 0,012232 g Jod.

Anwendete Substanz	An-gewandte Jodlösung	Verbrauchte Natrium-hyposulfitl.	Berechnete Jodzahl
I. 0,3050 g	25 cc	162,25 cc	114
II. 0,2935	25	162,70	99
Titer der Jodlösung:	25	165,10	—
III. 0,2535 g	10	72,50	49,6
IV. 0,2600	10	72,50	48,0
V. 0,2815	10	69,55	57,5
VI. 0,3105	10	71,00	46,00
Titer der Jodlösung:	10	82,80	—

Diese Zahlen bedürfen wohl keines Commentares. Es ist wohl klar, dass Jodtrichlorid kaum die in der Hübl'schen Jodlösung wirksame Substanz sein kann. Es sei noch auf die hohe Concentration der Lösung hingewiesen, durch welche ein jedenfalls unerwünschter, übermässig starker Verbrauch an Natriumhyposulfitlösung bedingt ist. Dann ist auch die alkoholische Lösung des Jodtrichlorids sehr wenig haltbar und scheidet selbst im Dunkeln schon nach wenigen Tagen Jod ab, wie sich durch ein Braunwerden der ursprünglich orangegelben Lösung zu erkennen gibt. Bei aufmerksamer Durchsicht der Angaben Seeliger's gewinnt es auch den Anschein, als ob er überhaupt kein Jodtrichlorid in seiner Lösung gehabt hätte, sondern mit einer Lösung von Jodmonochlorid gearbeitet hat. Es wird ausdrücklich vorgeschrieben, dass man nur bis zum Eintreten der Purpurfärbung Chlor in die Jodlösung einleiten soll. Sobald diese Erscheinung eingetreten ist, darf keine weitere Chlorzufuhr mehr erfolgen. Eine weitere Einwirkung von Chlor als bis zur Bildung des Farbenumschlages ist recht nur schädlich, sondern auch infolge der Zersetzung des Alkohols durch Chlor nicht störend. Es ist jedoch nach den oben angeführten Zahlen nicht unwahrscheinlich, dass der Grund der angeführten Störung gerade in dem von Seeliger als wirksam angenommenen Jodtrichlorid zu suchen ist.

Mehr Aussicht auf Erfolg bot dagegen das Jodmonochlorid, das gleichfalls im Handel zu haben ist und von E. Merck bezogen wurde. Um die Concentration, welche nothwendig ist, um die Addition des Halogens unter den auch in der Hübl'schen Lösung vorhandenen Bedingungen eintreten zu lassen, zu finden, wurde die Feststellung Hübl's angenommen, „dass, um die Wirkung des gesammten Jodes auszunutzen, auf je zwei Atome desselben mindestens ein Mol. Quecksilberchlorid nötig ist“. Nach dieser Voraussetzung kann man sich die Bildung von Jodmonochlorid durch die Gleichung erklären:



Dieser Gleichung würde unter Innehaltung der in der Hübl'schen Jodlösung vorhandenen Mengenverhältnisse ein Gehalt von 16,25 g Chlorjod im Liter entsprechen. Diese Gewichtsmenge wurde dann auch bei den folgenden Versuchen angewandt. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass das Jodmonochlorid im Handel noch nicht so rein zu haben ist, wie das Jodtrichlorid und dass zur Beurtheilung des thatsächlichen Gehaltes an Jodmonochlorid die blosse Titrirung nach Zusatz von Jodkalium nicht genügt, sondern dass auch eine Titration ohne Jodkalium nothwendig ist, damit man die Menge des von der vorhandenen Halogenmenge frei zu machenden Jods kennt. Die Ausführung der Versuche geschieht in gleicher Weise, wie die Bestimmung der Jodzahl mit der Hübl'schen Lösung. Es wurden folgende Bestimmungen vorgenommen.

Angewandtes Öl	Jodzahl mit Jodmonochlorid	Jodzahl nach Hübl
Ölsäureoptimum	I 82,7	82,84
	II 82,77	
	III 82,5	
	IV 82,74	
Ölsäure (Kahlbaum)	I 101,9	
	II 102,1	
	III 101,3	
	IV 101,7	
	V 101,9	
Leinöl	I 179,7	179,9
	II 177,7	
Olivenöl	I 83,9	84,3
	II 84,00	
Mohnöl	81,13	81,9
Sesamöl	I 137,1	137,3
	II 137,1	
Erdnussöl	I 110,6	111,1
	II 109,7	
Ricinusöl	I 83,33	
	II 83,09	
Mandelöl	I 96,00	
	II 96,29	

Diese Zahlen zeigen wohl hinreichend, dass die Jodmonochloridlösung vollkommen zur Bestimmung der Jodzahlen geeignet ist. Man kann geradezu den Ersatz der bisher gebräuchlichen Hübl'schen Quecksilberchlorid-Jodlösung durch eine Lösung von Jodmonochlorid in Alkohol empfehlen. Die Vortheile von Jodmonochloridlösung gegenüber der Hübl'schen Lösung sind die folgenden:

1. Die Lösung von Jodmonochlorid ist leichter herzustellen. Bei der Bereitung der Hübl'schen Lösung müssen das Quecksilberchlorid und das Jod für sich getrennt in Alkohol gelöst werden. Beide Körper sind aber nicht besonders leichtlöslich in Alkohol, und es vergeht eine geraume Zeit, ehe die Lösung erfolgt ist.

2. Die Lösung von Jodmonochlorid ist sofort nach der Herstellung zu benutzen.

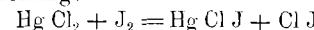
Bei den Titerschwankungen, welche die Hübl'sche Lösung in den ersten Stunden nach ihrer Mischung zeigt, kann dieselbe erst 12 Stunden nach der erfolgten Mischung in Benutzung genommen werden. Die Lösung von Jodmonochlorid kann natürlich sofort verwandt werden.

3. Die Concentration der Jodmonochloridlösung kann beliebig geändert werden, da Jodmonochlorid in jedem Verhältniss mit Alkohol mischbar ist. Die Hübl'sche Lösung ist nicht concentrirter herzustellen, da die vorgeschriebenen Zahlenverhältnisse bereits die Grenze der Lösungsfähigkeit ziemlich erreichen. Wenigstens muss sowohl Quecksilberchlorid wie Jod getrennt für sich gelöst werden und dann ist eine höhere Concentration nicht zu wählen. Es kann aber häufig der Fall eintreten, dass man eine concentrirtere Lösung zu haben wünscht, z. B. bei der Bestimmung der Jodzahl des Leinöls u. dgl.

4. Die Verwendung der Jodmonochloridlösung ist billiger wie die Hübl'sche Lösung. 100 g Jodmonochlorid kosten 4 M., 100 g Quecksilberchlorid kosten 0,40 M., 100 g Jod kosten 3,70 M. Die Bestandtheile der Hübl'schen Lösung kosten demnach pro Liter 1 M., während das Liter Jodmonochloridlösung nur 62 Pf. kostet. Den Vortheilen der Jodmonochloridlösung stehen folgende Nachtheile gegenüber: Die geringe Haltbarkeit theilt die Jodmonochloridlösung mit der Hübl'schen Lösung. Wie bei der letzteren muss auch bei der Jodmonochloridlösung bei jeder Versuchsreihe der Titer bestimmt werden. Ein zweiter Nachtheil ist, dass das augenblicklich im Handel befindliche Jodmonochlorid nicht einen constanten Gehalt an Jodmonochlorid enthält, sondern sehr verschiedene Mengen enthält, so dass man sich vor der Verwendung erst über die Wirksamkeit durch Titration mit und ohne Jodkalizusatz unterrichten muss. Dieser Übelstand wird aber gewiss bald gehoben werden, denn die chemischen Fabriken werden sich, sobald dies Präparat grössere Verwendung findet, unzweifelhaft bemühen, auch ein möglichst gutes Präparat zu liefern. Nach allem bietet jedenfalls die Verwendung des Jodmonochlorids zur Bestimmung der Jodzahl wesentliche Vortheile vor der alten Hübl'schen Lösung, so dass die Einführung der neuen Lösung empfohlen werden kann.

Abgesehen von dem praktisch verwerthbaren Ergebniss der angeführten Versuche sind dieselben auch geeignet, etwas mehr Licht über die Vorgänge in der Hübl'schen Lösung zu verbreiten. Wenn auch durch

die angestellten Versuche wohl bewiesen ist, dass die wirksame Verbindung in der Quecksilberchlorid-Jodlösung das Jodmonochlorid ist, so sind mit dieser Feststellung die Vorgänge bei der Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid doch noch nicht völlig aufgeklärt. Ohne Weiteres kann angenommen werden, dass der Ersatz des Chlors durch Jod nicht quantitativ nach der Gleichung:

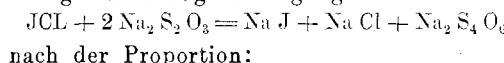


erfolgt. Sobald nämlich Jodmonochlorid gebildet ist, wird es auf das noch unzersetzte Quecksilberchlorid wirken. In Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie S. 576 ist angegeben, dass nach Kane Quecksilberchlorid mit Jodmonochlorid Jodquecksilber und Jodtrichlorid bildet. In der Abhandlung Kane's (J. prakt. Ch. 1837 Bd. 11 S. 250), auf welche, obgleich sie nur einen Auszug aus der Originalabhandlung Phil. Magaz. and Journ. of science ist, verwiesen wird, findet sich jedenfalls diese Angabe nicht, ebenso wie auch die Mittheilungen über die Wirkung von  $\text{SnCl}_2$  unrichtig wiedergegeben sind. Die Originalabhandlung Kane's ist mir nicht zugänglich. Ich muss mich daher mit dem gemachten Hinweis begnügen. Jedenfalls aber wird das gebildete Jodmonochlorid auf das unzersetzte Quecksilberchlorid noch irgendwie einwirken und die Bildung, sowie die Zersetzung des Chlorjods wird jene Schwankungen im Titer veranlassen, welche in der ersten Zeit nach der Mischung der Jodlösung mit dem Quecksilberchlorid eintreten und bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes andauern. Man wird diese Verhältnisse dadurch aufklären können, wenn man in ähnlicher Weise, wie es K. Seubert<sup>5)</sup> für die Einwirkung von Jodkali auf Eisenchlorid gethan, die Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid in verschiedenen Molecularverhältnissen untersucht. Es findet sich vielleicht später für mich Gelegenheit zur Ausführung dieser Versuche. Dass bei abweichenden molecularen Verhältnissen eine andere Menge Jodchlorid gebildet wird als bei Anwendung von zwei Atomen Jod auf 1 Mol. Quecksilberchlorid, folgt bereits aus der oben angeführten Feststellung Hübl's über dieses Mengenverhältniss. Dies folgt auch aus den Beobachtungen Gantter's, der bei wechselnden Verhältnissen zwischen Jod und Sublimat verschiedene Jodzahlen fand.

Oben wurde gezeigt, dass Jodmonochlorid direct ohne vorherige Umsetzung mit Jodkali mit Natriumhyposulfatlösung zu titriren

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chemie 1893, Bd V, S. 334.

ist. Wenn man diesen Umstand in der Fettanalyse benutzt, so gelangt man zu „Chlorjodzahlen“, die den Jodzahlen analog, aber nicht mit denselben identisch sind. Die Titration erfolgt in der Weise, dass man die Jodmonochloridlösung zunächst mit Natriumhyposulfitlösung versetzt, bis die durch ausgeschiedenes Jod braungefärbte Lösung wieder hellgelb geworden ist. Dann verdünnt man wie bei der Bestimmung der Jodzahl mit Wasser und titriert nach Zusatz von Stärkekleister bis zur Farblosigkeit. Die Berechnung des Titers der Lösungen erfolgt unter Zugrundelegung der Gleichung:



$$\frac{162,5}{JCl} : \frac{316}{2Na_2S_2O_3} = \frac{x}{Menge Na_2S_2O_6}$$

Gehalt der Hypo-  
sulfitlösung.

Man erhält so die Menge Jodmonochlorid, welche einem Cubikcentimeter der Hyposulfitlösung entspricht. Die Berechnung der Chlorjodzahl erfolgt in gleicher Weise wie bei der Hübl'schen Jodzahl. Es wurden bei den verschiedenen Ölen folgende Chlorjodzahlen beobachtet:

Erdnussöl I	56,6	II	55,91
Leinöl I	77,03	II	76,7
Sesamöl I	65,3	II	65,0
Rüböl I	50,4	II	50,06
Mohnöl I	43,4	II	43,4
Ricinusöl I	44,24	II	43,88

Die Chlorjodzahlen, die noch weiter vervollständigt werden sollen, sind zum Ersatte der Jodzahlen wohl kaum geeignet. Bei den Schwierigkeiten, welche die Fettanalyse bietet, können aber die Chlorjodzahlen neben den Hübl'schen Jodzahlen immerhin werthvolle Fingerzeige geben.

Nach den günstigen Erfahrungen, welche mit der Bestimmung der Jodzahlen vermittels der Chlorjodlösung gemacht wurden, lag es nahe, die Chlorjodlösung durch Bromjod zu ersetzen, da letztere Verbindung noch billiger wie Chlorjod zu erhalten ist und leichter rein dargestellt werden kann, weil ein Jodtribromid nicht zu existiren scheint (Bornemann l. c.). Man gewinnt das Bromjod durch einfaches Zusammenbringen der Componenten bei einem kleinen Bromüberschuss, der eventuell durch Destillation im Wasserbade unter Einleitung von Kohlensäure zu entfernen ist. Man erhält unter einander übereinstimmende Zahlen, die von den Jodzahlen jedoch verschieden sind, obgleich der Titer nach Zusatz von Jodkaliumlösung bestimmt wurde. Die Lösung enthielt im Liter 1 Molekül Br J (20,7 g). Es seien folgende Zahlen mitgetheilt:

Mandelöl I	58,5	II	58,6
Olivenöl I	52,6	II	52,81
Erdnussöl I	62,9	II	63,29

Im Handel wird ein Präparat als „Jodtribromid nach Kramer“ bezeichnet. Dieses Produkt ist sicher nach den Feststellungen Bornemanns über die Nichtexistenz des Jodtribromids ein Gemenge. Die Verbindung liefert andere Werthe als das Jodmonobromid. Auf diese Verhältnisse soll später bei Gelegenheit näher eingegangen werden.

### Über Fehlerquellen in der Alkalimetrie.

Von

Dr. P. Dobriner.

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium  
der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.)

In Heft 3 dieser Zeitschrift (1895, Seite 79) hat Fr. Scheiding auf einen angeblichen Fehler bei der Titration von Säuren mit Normallauge hingewiesen. Der Verfasser hält es für fehlerhaft, Titrationen von Säuren, ohne zu erhitzen, unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator mittels Normalnatronlauge, „die stundenlang in offener Flasche“ der Luft ausgesetzt war, auszuführen. Sicherlich kann man es nicht als correct bezeichnen, Normallaugen längere Zeit der Luft auszusetzen; jedoch halte ich den Fehler, der nur durch die Aufnahme von Kohlensäure bedingt wird, für äusserst minimal.

Dann hat Scheiding gefunden, dass es einen bedeutenden Unterschied ausmache, ob man eine heiße Säurelösung direct mit Normallauge titriert, oder aber nach der Neutralisation wiederum mit 1 cc Normalsäure ansäuert, aufkochte und wiederum neutralisierte. Im letzteren Falle wird auf dieselbe Menge Säure weniger Lauge verbraucht. Das Verhältniss zwischen Säure und Lauge werde immer grösser, je häufiger man die Operation, Zusatz von Säure, Aufkochen und nochmaliges Neutralisieren wiederhole. Scheiding schreibt dieses dem Umstände zu, dass es auch bei 10 Minuten langem Kochen nicht gelänge, alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit auszutreiben.

Es liegt auf der Hand, dass man zu vollständig differirenden Resultaten gelangen muss, wenn man unter Benutzung einer Lauge, die einen relativ hohen Gehalt an Carbonat enthält, in obiger Weise verfährt.

Bei einer directen Titration, ohne zu erhitzen, wirkt die Alkalinität des Carbonats nur zur Hälfte. Die Titration verläuft im Grossen und Ganzen nach der Gleichung: