

ringste Menge eines zuckerartigen Körpers abzuscheiden, obwohl diese Behandlungen ohne Zweifel wesentliche Veränderungen des Gerbstoffes im Gefolge hatten. Es entstehen bei den betreffenden Operationen wohl immer Substanzen, die Fehling'sche Lösung reduciren, die aber durch Bleiessig fällbar sind. Auch mittels Phenylhydrazin war aus der Kaffeegerbsäure kein Zucker, bez. kein Osazon zu erhalten.

Ich kann also hinsichtlich des Zuckers des Kaffeegerbstoffes keine der bisherigen Angaben bestätigen, muss vielmehr aus meinen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass die fragliche Gerbsäure überhaupt keinen Zucker enthält und mithin kein Glycosid ist.

Die Untersuchung der Kaffeegerbsäure wird von mir fortgesetzt; ich behalte mir weitere Mittheilungen vor.

Ueber den Einfluss der Wasserstoffionenconcentration bei der Einwirkung der Halogenate, speciell des Jodats, auf die Halogenide.¹⁾

Von Hugo Ditz und B. M. Margosches.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod, derselben Gruppe des periodischen Systems angehörend, zeigen in ihrem chemischen Verhalten vielfach eine stufenweise Regelmässigkeit, entsprechend der Höhe ihrer Atomgewichte. So nimmt auch die Wärmeentwicklung bei der Bildung der verdünnten Halogenwasserstoffsäuren mit zunehmendem Atomgewichte regelmässig ab; entsprechend der Abnahme des Energieunterschiedes zwischen dem freien Elemente und seinem Ion erfolgt eine Verminderung der Ionisirungstendenz mit steigendem Atomgewichte. Letztere zeigt sich z. B. bei der Einwirkung des Halogens mit niedrigerem Atomgewichte auf ein Salz der Wasserstoffsäure des Halogens mit höherem Atomgewichte, wobei das Ion des letzteren in den elementaren Zustand übergeht, während jenes sich in das Ion verwandelt.

Die Abnahme der Ionisirungstendenz mit steigendem Atomgewichte tritt nun auch in dem Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren bez. deren Salze gegenüber Oxydationsmitteln hervor. Besonderes Interesse beanspruchen hier die Fälle, in welchen die letzteren durch die verschiedenen Halogen-sauerstoffsäuren bez. deren Salze vertreten sind, schon aus dem Grunde, da die hierbei

in Betracht kommenden Reactionen für die analytische Chemie vielfach von Bedeutung sind. Wiewohl einzelne dieser Reactionen in ihrem Verlaufe schon einem gründlicheren Studium unterzogen worden sind²⁾, ist eine allgemeine Betrachtung des bei den verschiedenen Processen stattfindenden Reactionsverlaufes und der hierbei maassgebenden Faktoren von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus unseres Wissens noch nicht erfolgt und daher wohl am Platze.

Die analytischen Reactionen der Anionen der Halogensauerstoffsäuren bez. deren Salze sind bekanntlich keine eigentlichen Ionen-reactionen, sondern bestehen in der Mehrzahl der Fälle in der leichten Sauerstoffabgabe derselben. Zum Unterschiede von den Sauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 sind die niederen Sauerstoffsäuren, speciell die des Chlors und Broms ausserordentlich schwache Säuren. Die Ursache dieser Erscheinung kann nach Ostwald³⁾ am ehesten in einem Wechsel der Valenz des Halogens gesucht werden, steht aber im auffallenden Gegensatze zu der sonstigen acidificirenden Wirkung des Sauerstoffes. Charakteristisch für die niederen Sauerstoffsäuren der Halogene, speciell für die unterchlorige und unterbromige Säure, ist der rasche Oxydations-verlauf beim Zusammenbringen ihrer Salze mit den verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren, der, ohne dass ein Überschuss an Säure erforderlich ist, sofort verläuft. Betrachten wir z. B. die Verhältnisse, wie sie bei der unterchlorigen Säure zum Unterschiede von der Chlorsäure bestehen, so ist schon aus den berechneten Wärmemengen, welche bei der Oxydation durch die beiden Säuren frei werden, zu ersehen, dass die Oxydationsfähigkeit der Chlorsäure geringer ist als die der unterchlorigen Säure. Ob die dementsprechend grössere Reactionsgeschwindigkeit bei der durch unterchlorige Säure bewirkten Oxydation die alleinige Ursache für den im Vergleiche zur Chlorsäure verschiedenen Oxydationsverlauf bildet, ist nicht klargestellt⁴⁾.

²⁾ Da diese Abhandlung mehr den Charakter einer vorläufigen Mittheilung trägt, haben wir von der vollständigen Zusammenstellung und Angabe der einschlägigen Litteratur abgesehen. Wir wollen hier nur erwähnen: O. Burchhard, Über die Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch die Sauerstoffsäuren der Halogene. Inaug.-Dissert. Tübingen (nach Chem.-Ztg. 1888, 1750). H. Schlundt, Über die Schnelligkeit der Jodausscheidung in gemischten Lösungen von Kaliumchlorat, Jodkaliuim und Salzsäure (Chem.-Ztg. Rep. 1896, 21).

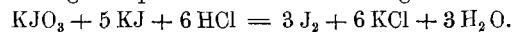
³⁾ Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, 3. Aufl. 1901, 182.

⁴⁾ Vielleicht spielt hierbei auch der Umstand eine Rolle, dass die niederen Sauerstoffsäuren der

¹⁾ Unter Halogeniden verstehen wir im ganzen Verlaufe der Abhandlung Chlorid, Bromid und Jodid, schliessen also Fluorid aus.

Die Halogensauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 sind als starke Säuren in ihren wässerigen Lösungen weitgehend dissociirt. Das Verhalten der einzelnen Halogensauerstoffsäuren bez. deren Salze zu den verschiedenen Halogeniden ist nun in erster Linie abhängig von der Ionisirungstendenz der betreffenden Halogene. Ein und dasselbe Oxydationsmittel, also in unserem Falle ein Halogenat, wird, unter sonst gleichen Umständen (Menge der vorhandenen Säure, Concentration u. s. w.) auf die verschiedenen Halogenide zur Einwirkung gebracht, die Überführung des Ions in den elementaren Zustand im Allgemeinen am leichtesten bei den Jodiden, schwerer bei den Bromiden und am schwersten bei den Chloriden durchführen.

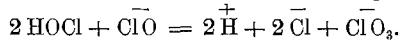
Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehen wir speciell zur Betrachtung des Verhaltens von Jodat zu den Halogeniden über. Versetzt man eine Lösung von Kaliumjodat mit einem Überschusse von Kaliumjodid und bringt nun durch Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Wasserstoffionen zu der Lösung, so erfolgt bekanntlich der Reactionsverlauf momentan und vollständig entsprechend der Gleichung:



Zum vollständigen Verlaufe dieser Reaction genügt es, die theoretisch nothwendige, der Gleichung entsprechende Säremenge zuzusetzen, wodurch auch, wie bekannt, neben der Anwendung des Kaliumjodats als Ur-titersubstanz für die Gehaltsbestimmung von Natriumthiosulfatlösungen, die Bestimmung geringer Säremengen auf jodometrischem Wege ermöglicht ist⁵⁾.

Wird die Reduction des Jodats nun nicht durch Jodid, sondern durch Bromid (bei Gegenwart von Wasserstoffionen) vorgenommen, so ist der Reactionsverlauf ein keineswegs so glatter. Nach S. Bugarszky⁶⁾

Halogene sehr schwachen Säurecharakter besitzen, d. h. in wässriger Lösung fast vollständig im nichtdissociirten Zustande vorhanden sind und dadurch möglicherweise eine entsprechend grössere Oxydationswirkung verursachen. Dafür spricht auch die Thatsache, dass die freie, nichtdissociirte unterchlorige Säure stärker oxydirend wirkt als das Unterchlorigsäure-Anion der unterchlorigsauren Salze. Letzteres wird auch durch Einwirkung der freien unterchlorigen Säure nach Foerster und Jorre (Journ. f. prakt. Chem. 1899, 59, 84) in Chloration übergeführt nach der Gleichung:

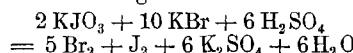


(Siehe diesbezüglich auch die Fussnote bei Chlorat.)

⁵⁾ Siehe diesbezüglich auch M. Gröger (Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 363) u. F. Fessel (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1900, 23, 66).

⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, 10, 387. Bugarszky basirte seine Arbeit auf die Messungen

verläuft die Reaction zwischen Jodsäure und Bromwasserstoff sehr langsam, so dass selbst bei Anwendung von concentrirteren Lösungen das Brom nicht quantitativ erhalten wird, wenn man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt und das nach der Gleichung



ausgeschiedene Brom und Jod mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. Bugarszky nimmt daher die Zersetzung in der Wärme vor und gelingt es ihm, das im Auge gehabte Ziel, die Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Trennung von Brom und Chlor, zu erreichen, indem bei Anwendung bestimmter Säremengen und Einhaltung entsprechender Concentrationsverhältnisse der Reactionsverlauf ein quantitativer ist, ohne dass gleichzeitig vorhandenes Chlorid durch den Überschuss der Jodsäure oxydiert wird. Zum quantitativen Verlaufe der zuletzt angegebenen Reaction ist neben der Wärmezufuhr zum Unterschiede von der bei Gegenwart von Jodid stattfindenden Reduction ein gewisser Säureüberschuss erforderlich. Es spielt also hier neben der Ionisirungstendenz ein zweiter Factor eine Rolle, es ist dies die Menge der vorhandenen Säure bez. die Concentration der Wasserstoffionen. Wie des Weiteren zu ersehen ist, steht der Einfluss der letzteren in einem gewissen Zusammenhange mit der Ionisirungstendenz, indem bei Zunahme dieser unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen (also auch bei gleichem Oxydationsmittel) die Menge der Wasserstoffionen, welche erforderlich ist, um den Übergang des betreffenden Ions in den elementaren Zustand unter gleichzeitiger Reduction des Jodats herbeizuführen, wächst.

Um speciell den Einfluss der Wasserstoffionenconcentration bei der Einwirkung von Jodat- auf Jodionen zum Unterschiede von der auf Bromionen zu untersuchen, stellten wir einige Versuche an:

Versetzt man eine Jodat und Jodid enthaltende Lösung auch nur mit einem Tropfen einer $\frac{1}{10}$ N.-Salz- oder Schwefelsäure, so zeigt der Eintritt der Jodstärkereaction schon den theilweisen Übergang des Jodiums in den elementaren Zustand. Wird hingegen eine Jodat und Bromid enthaltende Lösung mit der gleichen Menge $\frac{1}{10}$ N.-Säure versetzt, so tritt keine Veränderung ein und findet selbst bei Zusatz einer grösseren Anzahl von ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure (je nach der Menge und Con-

Bancroft's über die elektromotorische Kraft der Reductions- und Oxydationsketten (Zeitschr. f. physik. Chemie 1892, 10, 387).

centration des in der Lösung vorhandenen Salzgemisches) die Reduction nicht statt, indem die so behandelte Lösung zugesetztem Schwefelkohlenstoff (oder Tetrachlorkohlenstoff) nicht die geringste Färbung verleiht. So konnten bei Anwendung von 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $KJ\text{O}_3$ - und 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KBr-Lösung 15 ccm einer ungefähr $\frac{1}{3}$ N.-HCl zugegeben werden, bis beigelegter Schwefelkohlenstoff das Auftreten der freien Halogene anzeigen. Bei einem zweiten, mit gleichen Mengen der Salzlösungen ausgeführten Versuch war der Beginn der Reaction bei Zusatz von 250 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure noch nicht wahrzunehmen. Bei zunehmender Verdünnung ist also eine bedeutend grössere Säuremenge erforderlich, um den Beginn der Reaction hervorzurufen⁷⁾. Während also bei Anwendung von Kaliumjodat als Oxydationsmittel schon geringe Mengen Wasserstoffionen im Stande sind, gleichzeitig anwesendes Jodion in den elementaren Zustand überzuführen, ist ein bestimmtes Minimum an Wasserstoffionen nothwendig, um den Oxydationsprocess bei Anwesenheit von Bromid einzuleiten. Dass nicht nur der Eintritt der Reaction, sondern auch nach diesem der vollständige Verlauf derselben an das Vorhandensein überschüssiger Wasserstoffionen geknüpft ist, zeigte ein Versuch, bei dem, nachdem die zur Einleitung der Reaction nothwendige Säure zugesetzt worden war, noch die der Reactionsgleichung entsprechende Menge an $\frac{1}{10}$ N.-Säure hinzugegeben wurde. Wie vorauszusehen war, ergab sich schon beim Vergleiche der Intensität der Färbung mit einem bei grösserem Säureüberschusse ausgeführten Versuche, dass die Reaction in ersterem Falle nur zum geringsten Theile vor sich ging, das Freiwerden von Brom aber mit der Zeit zunahm. Dass bei der Einwirkung von Kaliumjodat auf Chlorid die anzuwendende Säuremenge befußt Einleitung der Reaction eine noch beträchtlich grössere als bei Bromid sein muss, ist schon aus der Arbeit von Bugarszky zu erscheinen, da ja, wie erwähnt, bei den von ihm eingehaltenen Umständen Bromide neben Chloriden bestimmt werden können, letztere also nicht Oxydation erfahren.

Der Einfluss der Wasserstoffionenconcentration bei der Einwirkung von Jodat auf die drei Halogenide liess es möglich erscheinen, durch successiven Zusatz von verdünnter Säure auf

⁷⁾ Wenn auch die absolute Menge der Wasserstoffionen bei gleicher Säuremenge mit steigender Verdünnung zunimmt, so ist die relative Menge der Wasserstoffionen im Verhältniss zu den in der Lösung vorhandenen Salzen bei der concentrirteren Flüssigkeit in der Volumeneinheit grösser, in letzterem Falle also die Concentration der Wasserstoffionen eine grössere.

die mit überschüssigem Jodat versetzte Lösung von Jodid und Bromid bez. Chlorid das Jodion in elementares Jod überzuführen, ohne dass das Bromid oder Chlorid dabei einen Angriff erfährt.

Einige Vorversuche wurden in der Weise vorgenommen, dass eine bestimmte Menge einer Kaliumjodidlösung mit einem bestimmten Überschusse von Kaliumjodatlösung versetzt, successive zu je 2 bis 3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl in bestimmter Menge zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt wurde. Die einzelnen Ausschüttelungen wurden von anhaftendem Jodat durch Waschen befreit, vereinigt und mit $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert; ebenso wurde der vorhandene Jodatrest bestimmt durch Versetzen mit überschüssiger Kaliumjodidlösung und Schwefelsäure und Ermittelung des frei gewordenen Jods.

Je 20 ccm einer Lösung, enthaltend 0,32095 g KJ und ihrem Jodgehalte nach 19,93 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, und 25 ccm einer Lösung, enthaltend 0,10136 g $K\text{JO}_3$ und ihrem Wirkungswerte nach 29,29 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, wurden zu einem Versuche verwendet. Die Jodmenge, welche bei Zusatz der theoretischen Säuremenge frei werden soll, entspricht dem im zugesetzten Kaliumjodid enthaltenen Jod, vermehrt um $\frac{1}{5}$ dieser Menge, entsprechend dem bei der Reduction des Jodats freiwerdenden Jod, verbraucht also theoretisch $19,93 + 3,99 = 23,92$ ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,012307 \text{ g J}$). Die theoretische Menge an zuzusetzender $\frac{1}{10}$ N.-HCl beträgt 20,35 ccm ($1 \text{ ccm HCl} = 0,00416 \text{ g HCl}$)⁸⁾.

| ccm $\frac{1}{10}$ N.- HCl | ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. d. freigew. J | ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. dem Jodatreste | Summe von verbr. ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
|----------------------------------|--|---|---|
| 19,60 | 23,15 | 6,10 | 29,25 |
| 20,20 | 23,60 | 5,65 | 29,25 |
| 20,35 | 23,75 | 5,60 | 29,35 |
| 21,40 | 23,85 | 5,45 | 29,30 |

Um durch die zugefügte Säure kein Halogen in die Lösung zu bekommen, wurde statt der Salzsäure nun $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure verwendet. Zu den folgenden Versuchen kamen frisch bereitete ungefähr $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen in Anwendung; gleichzeitig wurde versucht, statt des Schwefelkohlenstoffs als Ausschüttelungsfüssigkeit Toluol zu verwenden, da das Arbeiten mit ersterem wegen der grossen Flüchtigkeit, des übeln Geruches etc. mit Unannehmlichkeiten verbunden ist.

⁸⁾ Die verwendeten Lösungen sind, wie aus der Angabe der Titer ersichtlich ist, nur annähernd $\frac{1}{10}$ normal.

25 ccm einer beiläufig $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumjodidlösung wurden mit 50 ccm einer annähernd $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumjodatlösung und mit $\frac{1}{10}$ N.- H_2SO_4 in geringem Überschusse versetzt. Bei zwei Versuchen betrug der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ für das freigewordene Jod 29,85 und 29,75 ccm (theoretisch 29,78 ccm), (1 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3 = 0,0128696$ g J, 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $KJO_3 = 0,035653$ g KJO_3 , 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KJ = 0,01673 g JK). Die Anwendung des Toluols als Ausschüttungsmittel erwies sich in vielfacher Hinsicht als vortheilhaft, so dass wir auch bei den folgenden Versuchen dasselbe zur Anwendung brachten.

Von Interesse war es nun, das Verhalten von Jodid gegen Jodat bei Gegenwart einer schwachen Säure, wie Essigsäure, zu untersuchen, bei deren Anwendung die an und für sich geringe Concentration der Wasserstoffionen noch durch Zusatz von verschieden grossen Mengen ihres Neutralsalzes, Natriumacetat, entsprechend herabgedrückt werden kann⁸⁾.

Es wurden zuerst je 10 ccm obiger KJ-Lösung mit 20 ccm der KJO_3 -Lösung versetzt und bei einem Versuche 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser, bei einem zweiten 20 ccm Essigsäure (ca. 20 proc.) und 20 ccm Wasser zugefügt, das ausgeschiedene J mit Toluol ausgeschüttelt und mit $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ titriert. Der Verbrauch an letzterem betrug 11,95 bez. 11,9 ccm (theor. 11,91 ccm). Der in der wässrigen Lösung verbliebene Jodatrest entsprach in beiden Fällen 7,75 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ (theor. 7,74 ccm). Wurden bei Anwendung von 25 ccm JK und 25 ccm KJO_3 neben 40 ccm Essigsäure 10 ccm Natriumacetat (25 Proc.) zugefügt, so war der Reactionsverlauf ein unvollständiger, indem statt 29,78 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ bei 3 Versuchen nur 27,9, 27,85, 27,95 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ für das ausgeschüttelte Jod, hingegen 19,8, 19,6, 19,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ für den Jodatrest (statt 19,32 ccm) verbraucht wurden. Nicht aufgeklärt ist hierbei, dass der Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ statt 49,10 ccm, entsprechend dem angewendeten Jodate, hier nur 47,7, 47,35, 47,45 ccm beträgt. Diese Versuche lassen ersehen, dass bei Gegenwart von 10 ccm Natriumacetat (25 Proc.) 40 ccm Essigsäure nicht genügen, um die theoretische Menge an Jod, entsprechend einer vollständigen Oxydation des vorhandenen Jodids, zu erhalten. Wird die das über-

schüssige Jodat enthaltende wässrige Lösung vor dem Zusatze vom Jodkalium mit verdünnter Schwefelsäure im Überschusse versetzt, so tritt Jodausscheidung auf, was auf noch vorhandenes, unzersetzt gebliebenes Jodid zurückzuführen ist. Bei einigen folgenden Versuchen verminderen wir die Menge des Natriumacetates und constatirten, dass dann der Reactionsverlauf mit abnehmendem Gehalte der Lösung an Natriumacetat sich dem quantitativen nähert, also eine fast vollständige Ausscheidung des Jods des vorhandenen Jodkaliuns stattfindet. Doch war auch bei Anwesenheit von relativ geringen Mengen von Natriumacetat, nach dem Gesamtverbrauche an $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ zu schliessen, auch hier ein nicht erklärter Verlust an Jodat in der von Jod durch Ausschütteln befreiten, wässrigen Lösung zu constatiren.

Da nach den oben angegebenen Versuchen die durch Essigsäure und Natriumacetat in bestimmten Mengenverhältnissen bei Anwendung von überschüssigem Jodat freigewordene Jodmenge der theoretisch erwarteten nicht in allen Fällen vollständig entsprach, wurde nun der Reactionsverlauf in der Wärme untersucht, in der Weise, dass das in Freiheit gesetzte Jod durch Erhitzen auf dem Drahtnetze verjagt und der zurückbleibende unzersetzte Jodatrest, wie gewöhnlich, ermittelt wurde. Bei Anwendung von 50 ccm KJO_3 , 25 ccm KJ, 40 ccm Essigsäure und 20 ccm Natriumacetat wurden für den Jodatrest 13,05 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ verbraucht, während theoretisch denselben 19,32 ccm entsprechen sollten. Diese unerwartete Abweichung von dem theoretischen Werthe veranlasste uns, auch mit Hinsicht auf die bei den früheren Ausschüttungsversuchen beobachteten, unaufgeklärten Jodatverluste, nun die Versuche in der Wärme nur mit Essigsäure, also ohne Natriumacetatzusatz, vorzunehmen.

50 ccm der KJO_3 -Lösung und 25 ccm der KJ-Lösung wurden mit 40 ccm Essigsäure versetzt, bis zur völligen Austreibung des freien Jods gekocht und der Jodatrest bestimmt. Für denselben wurden bei zwei Versuchen 14,35 und 12,65 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ (theoretisch 19,32 ccm) verbraucht; es ergab sich also wieder eine ähnliche Abweichung von dem theoretischen Werthe wie früher. Um zu sehen, ob, was zwar nicht anzunehmen war, vielleicht eine Einwirkung der Essigsäure auf das Kaliumjodat in der Wärme stattfinde, wurden 50 ccm KJO_3 mit 40 ccm Essigsäure längere Zeit erhitzt, hierbei aber keinerlei Verlust an KJO_3 beobachtet, indem nach dem Erkalten und bei Zusatz von

⁸⁾ Gunner Jörgensen (Chem. Ztg. Repert. 1897, 247) hat die Reactionsschnelligkeit bei der Einwirkung verschiedener organischer Säuren auf Jodat-Jodid mittels des jodometrischen Säurebetrags gemessen und auch in einigen Fällen den verzögernenden Einfluss der Neutralsalze constatirt.

überschüssigem Jodkalium und Säure 49,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃, die theoretische Menge, verbraucht wurden. Ein zweiter Versuch mit 20 ccm KJO₃, 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser ausgeführt, ergab wieder die richtige Menge von 19,65 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃. Wurden unter den gleichen Umständen neben 20 ccm KJO₃ 10 ccm JK angewendet, so wurde nur 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ für das restliche Jodat verbraucht, während nach der Menge des zugesetzten Jodkaliums bei normalem Reactionsverlaufe 7,75 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ verbraucht werden sollten.

Um den Einfluss des vorhandenen Jodkaliums bei dem anormalen Reactionsverlaufe kennen zu lernen, wurde die Menge an zugesetztem KJ verringert. Bei Anwendung von 20 ccm KJO₃, 1 ccm KJ, 20 ccm Eisessig, 20 ccm H₂O, entsprechend dem Jodatreste 17,25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ (statt 18,46 ccm); 20 ccm KJO₃, 5 ccm KJ, 20 ccm Eisessig, 20 ccm H₂O, entsprechend dem Jodatreste 7,40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ (statt 13,70 ccm). 1 ccm KJ sollte KJO₃, entsprechend 1,19 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃, verbrauchen, es ist aber KJO₃, entsprechend 2,40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃, verschwunden; 5 ccm KJ sollte KJO₃, entsprechend 5,95 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃, verbrauchen, es ist aber KJO₃, entsprechend 12,25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃, verschwunden. Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, wurde bei diesen Versuchen beiläufig die doppelte Menge an Jodat reducirt, als entsprechend dem vorhandenen Jodion erforderlich wäre. Von dem vollständigen Oxydationsverlaufe, also von der Abwesenheit von Jodkalium in der erkalteten Lösung, überzeugten wir uns bei einigen Versuchen durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure, bevor wir Jodkalium zusetzten; es trat hierbei kein Freiwerden von Jod ein.

Um festzustellen, ob entsprechend dem Mehrverbrauche an Jodat die freiwerdende Jodmenge grösser ist, als sie entsprechend dem zugesetzten Jodkalium sein sollte, wurde das beim Erhitzen entweichende Jod in einer mit Jodkalium beschickten Vorlage aufgefangen und bestimmt. Bei Anwendung von 20 ccm KJO₃, 10 ccm KJ, 20 ccm Eisessig und 20 ccm H₂O wurde das freigewordene Jod mit 12,15 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ titriert. Wurden bei gleicher Jodkaliummenge 50 ccm KJO₃ angewendet, so betrug der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ 12,0 ccm. Da theoretisch 11,91 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ verbraucht werden sollten, so war erwiesen, dass nur die dem Jodkalium entsprechende Jodmenge frei wird, unabhängig von dem zugesetzten Überschusse an Kaliumjodat.

Aus den früher angeführten Versuchen

ist ersichtlich, dass der Mehrverbrauch an Kaliumjodat abhängig von der Menge des angewendeten Jodkaliums ist. Da aber das vorhandene Jodkalium, wie ebenfalls aus den schon gemachten Angaben zu ersehen ist, bei Gegenwart von überschüssigem Jodate und Essigsäure sofort vollständig oder fast vollständig Oxydation erfährt, also Jodionen in der Lösung in irgendwie in Betracht kommender Menge schon vor dem Erhitzen nicht mehr vorhanden sind, so lag die Ansicht nahe, dass die Menge des entstehenden elementaren Jods die Reaction beeinflusst. Einige Versuche ergaben die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung, indem bei Anwendung von 20 ccm KJO₃, 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser ohne Zugabe von Kaliumjodid, dagegen bei Zusatz von steigenden Mengen an festem Jod der Verbrauch an Thiosulfat zur Bestimmung des restlichen Jodats abnahm. Der anormale Reactionsverlauf scheint also auf eine Einwirkung des Jods bei Gegenwart von Jodat auf die Essigsäure zurückzuführen zu sein, was durch weitere Untersuchungen, die sich auch auf eine Reihe von anderen organischen Säuren erstrecken werden, festgestellt werden soll. Dieselben werden sich vorerst in der Richtung bewegen, die Jodat, Jodid und Essigsäure enthaltende Lösung unter Anwendung eines Kühlers zu erhitzen, so dass das Jod nicht wie bei den früheren Versuchen aus der Lösung während des Erhitzens entfernt wird. Es dürfte dann möglich sein, neben dem freien Jod und dem überschüssigen Jodat auch direct die Jodmenge zu bestimmen, welche wahrscheinlich in einer organischen Verbindung vorhanden ist, event. auch letztere und damit den Chemismus der stattfindenden Reaction näher zu charakterisiren⁹⁾.

Um den Einfluss der Wasserstoffionenconcentration bei der Oxydation der Halogenide durch Jodat noch näher zu studiren, wurde nun noch die Wirkung der schwächsten Säuren in Betracht gezogen. Wird in eine Jodat und Jodid enthaltende Lösung Kohlensäure eingeleitet, so wird bekanntlich durch beigefügte Stärkelösung in der Flüssigkeit schon nach sehr kurzer Zeit das Auftreten von freiem Jod angezeigt. Die Menge des freigewordenen Jods ist aber auch nach längerer Einwirkung nur eine relativ geringe, wahr-

⁹⁾ Nach der Methode von Kékulé erhält man Jodessigsäure, wenn man ein Gemenge von Essigsäureanhydrid, Jod und Jodsäure zum Sieden bringt. (Vergl. Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie 1868, 505.) Möglicherweise findet hier secundär, also nach dem Freiwerden des Jods und beim darauffolgenden Erhitzen, der gleiche Vorgang statt.

scheinlich deshalb, weil in Folge der geringen Löslichkeit der Kohlensäure unter Atmosphärendruck die Concentration der Wasserstoffionen dementsprechend sehr gering ist. Bei Anwendung von 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KJO₃ und 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-JK entspricht nach 10 Minuten langem Einleiten eines mässig raschen Kohlensäurestromes, der durch eine Lösung von kohlensaurem Natron von etwa mitgerissenen Salzsäurespuren befreit worden war, die Menge des freigewordenen Jods 1,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat¹⁰⁾. Wie zu erwarten ist, war unter gleichen Umständen, also bei Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Jodat und Bromid bez. Jodat und Chlorid, das Auftreten von freiem Halogen nicht zu bemerken.

Wird einer mit Stärke versetzten Lösung von Jodat und Jodid eine wässerige, mässig verdünnte Lösung von Borsäure zugesetzt, so wird keine Spur Jod frei. Die Wasserstoffionenconcentration der Borsäure in wässriger Lösung von der angewendeten Concentration erreicht demnach nicht jene Grösse, um auch nur spurenweise den Übergang des Jodions in elementares Jod zu ermöglichen, was auch mit der Thatsache in Übereinstimmung steht, nach welcher die wässerige Lösung der Borsäure nur schwach sauer reagirt und die Elektricität nur wenig besser als reines Wasser leitet¹¹⁾. Wird aber der mit Borsäure versetzte Lösung von Jodat und Jodid etwas Glycerin zugefügt, so tritt, bei relativ grösserer Menge an letzterem sofort, bei sehr geringen Mengen nach einiger Zeit, Ausscheidung von Jod ein. Die Reaction beruht auf der bekannten Eigenschaft der Borsäure, mit mehrfach hydroxylirten organischen Verbindungen komplexe Säuren zu bilden, die eine bedeutend stärker saure Reaction zeigen als die Borsäure bez. die zugesetzte organische Substanz selbst. Wird der Jodat und Jodid enthaltenden Lö-

¹⁰⁾ Die auf die Ausscheidung von Jod zurückzuführende Gelbfärbung bei längerer Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzten Jodkaliumlösungen ist, wie schon bekannt, auch auf den Einfluss der Kohlensäure und der nachfolgenden Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen.

¹¹⁾ Nach J. Walker u. W. Cormack (Proc. Chem. Soc. **15**, 208, Ref. Zeitschr. f. anorg. Ch. 1900, **23**, 229) beträgt die Ionenspaltung in $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen von Kohlensäure 0,174 Proc., Borsäure 0,013 Proc., Phenol 0,0037 Proc. Es ist also nach diesen Angaben, die in $\frac{1}{10}$ N.-Lösung der Borsäure vorhandene Wasserstoffionenconcentration eine äusserst geringe. Wird aber eine concentrirtere Lösung von Borsäure zu einer Jodat und Jodid enthaltenden Lösung hinzugefügt, so tritt schon nach kurzer Zeit eine geringe Jodausscheidung auf. Über das Verhalten der Borsäure zu Jodat-Jodid in wässriger Lösung für sich und bei Gegenwart von Glycerin bez. Mannit liegt auch u. A. eine Mittheilung von L. C. Jones (Zeitschr. f. anorg. Ch. **20**, 213, **21**, 169) vor.

sung Glycerin allein zugesetzt, so tritt natürlich keine Jodausscheidung auf. Setzt man nebst Borsäure statt Glycerin Dextrose der Lösung zu, so tritt ebenfalls Jodausscheidung, wenn auch im relativ geringeren Maasse als bei Zusatz von Glycerin auf¹²⁾. Das Freiwerden von Jod aus einem Gemisch von Jodat und Jodid durch Zusatz von Borsäure und Glycerin könnte benutzt werden, um in gewissen Fällen Glycerin qualitativ nachzuweisen; ob es auch möglich sein wird die Reaction unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse, wie Concentration des Jodats, Jodids und der Borsäure, und der Einwirkungsdauer, als Grundlage zu einer quantitaven Bestimmung des Glycerins auf jodometrischem Wege zu verwenden können erst weitere Versuche zeigen. Natürlich erweise müsste dann die Anwesenheit aller Jod in Freiheit setzenden Substanzen von vornherein ausgeschlossen sein.

Interessant ist auch das Verhalten der Carolsäure gegenüber Jodat-Jodid. Wird eine wässerige Lösung von Phenol zu einer Lösung von Jodat und Jodid, die mit Stärkelösung versetzt ist, hinzugefügt, so tritt gar keine Jodausscheidung auf. Trotz der Eigenschaft des Phenols, sich ähnlich einer Säure mit Alkalien zu salzhähnlichen Verbindungen, den Phenolaten, zu vereinigen, enthält seine wässerige Lösung keine oder nur sehr geringe Mengen von Wasserstoffionen. In Übereinstimmung hiermit steht auch der Umstand, dass die Phenolate in wässriger Lösung sehr stark hydrolytisch dissociirt sind. Der saure Charakter der Phenole wird, wie bekannt, bedeutend erhöht, wenn in den Benzolkern Nitrogruppen eingeführt werden. Dementsprechend tritt bei Zusatz einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure (Trinitrophenol) zu einer Jodat und Jodid enthaltenden Lösung sofort eine bei Gegenwart von Stärkelösung sichtbare Jodausscheidung auf; dieselbe tritt schon beim Zufügen von geringen Mengen Pikrinsäure auf, ist aber auch bei grösserem Gehalt der Lösung an letzterer nur eine relativ geringe. Pikrinsäure, nur mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt, gibt natürlich keine Jodausscheidung.

Wir haben schon oben angegeben, dass, zum Unterschiede von Jodid, Bromid durch Kaliumjodat selbst bei Zusatz einer grösseren Menge an $\frac{1}{10}$ N.-bez. $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure nicht oxydiert wird, also eine bestimmte Menge von Wasserstoffionen notwendig ist, um entsprechend der geringeren Ionisirungstendenz

¹²⁾ Wird eine Lösung von Bromid und Jodat mit Borsäure und Glycerin versetzt, so erfolgt auch bei grösseren Mengen an letzterem keine Ausscheidung von freiem Halogen.

des Broms die Überführung des Ions in das elementare Brom herbeizuführen. Mit Hinsicht auf die mit Essigsäure bei Jodid erhaltenen Resultate untersuchten wir nun auch das diesbezügliche Verhalten des Jodats gegenüber Bromid. Eine 10 proc. Bromidlösung, mit überschüssigem Jodat, 10 ccm Natriumacetat und 80 ccm Essigsäure versetzt, zeigte auch nach längerer Einwirkungsdauer kein Freiwerden von Brom und Jod. Dasselbe fand auch bei Anwendung von 50 ccm Essigsäure ohne Zusatz von Natriumacetat statt. Wurde aber die essigsäure Lösung zum Kochen erhitzt, so trat Oxydation des Bromids, wenn auch in sehr geringem Maasse, ein.

Es wurden nun auch einige orientirende Versuche durchgeführt, bei welchen die Oxydation des Jodids durch Jodat und Essigsäure bei Gegenwart von Bromid quantitativ verfolgt wurde.

10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KJ und 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KBr, mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.- KJ_3O_3 , 20 ccm Essigsäure und 20 ccm Wasser versetzt und mit Toluol ausgeschüttelt, ergaben eine Jodausscheidung, entsprechend 11,85 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$, während dem vorhandenen Jodide nach 11,91 ccm verbraucht werden sollten. Der Versuch, unter sonst gleichen Umständen mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bromid durchgeführt, ergab einen Verbrauch von 11,80 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$. Der Jodatrest entsprach bei den zwei Versuchen 7,7 bez. 7,8 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ (theoret. 7,74 ccm).

Weiter wurden 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KJ, 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KBr mit 50 ccm KJ_3O_3 eine Stunde lang im Scheidetrichter einmal mit 20, ein zweites Mal mit 60 ccm Eisessig stehen gelassen, dann mit Toluol ausgeschüttelt und das in Lösung gegangene Jod sowie der Jodatrest bestimmt. In beiden Fällen ergab sich für das erstere 29,75 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ (theoret. 29,78), für den Jodatrest aber bei Anwendung von 20 ccm Eisessig 19,25 ccm, bei 60 ccm Eisessig 17,1 ccm $Na_2S_2O_3$ (theoret. 19,32 ccm). Bei grösserem Essigsäureüberschuss und einer Einwirkungsdauer von einer Stunde fand also augenscheinlich auch eine geringe Reduction des Jodates durch das vorhandene Bromid statt¹³⁾.

Es wurde nun noch ein Versuch durchgeführt, bei welchem an Stelle der Essigsäure $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure in Verwendung kam. Bei Anwendung von 25 ccm KJ, 25 ccm KBr, 50 ccm KJ_3O_3 und 25,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl wurden 29,7 ccm (theoret. 29,78 ccm) für das

¹³⁾ Das hierbei freiwerdende Brom dürfte von dem zugesetzten Toluol (oder auch der Essigsäure) substitutiv aufgenommen werden, während die geringe Menge des gleichzeitig freiwerdenden Jods zahlenmäßig wenig in Betracht kommt.

ausgeschiedene Jod und 19,45 ccm (theoret. 19,32 ccm) $\frac{1}{10}$ N.- $Na_2S_2O_3$ für den Jodatrest verbraucht.

Die angeführten Versuche gestatten den Schluss, dass es möglich sein wird, ein einfaches und exactes Verfahren zur Bestimmung von Jodiden neben Bromiden bez. Jodiden neben Chloriden auf das verschiedene Verhalten der Halogenide gegen Jodat bei bestimmter Concentration der Wasserstoffionen zu basiren. Die Menge des vorhandenen Jods könnte sowohl direct durch Bestimmung des ausgeschüttelten Jods oder aber auch indirect durch Bestimmung des Jodatrestes ermittelt werden¹⁴⁾. Nach einigen Vorversuchen dürfte es auch möglich sein bei Anwendung bestimmter Säuren den Jodatrest nach Entfernung des Jods durch Erhitzen zu bestimmen und dürfte dies, selbst im Falle hierbei ein Angriff von Bromid bez. Chlorid stattfindet, zu einem leicht durchführbaren Verfahren zur Bestimmung von Jodiden als solchen führen¹⁵⁾.

Die Reaction zwischen Jodsäure und Bromwasserstoff geht, wie schon erwähnt, nach Angabe von Bugarszky (*loc. cit.*) bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich und erhält man nach ihm selbst aus concentrirten Lösungen das ausgeschiedene Brom und Jod nicht quantitativ, wenn man die letzteren mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. Um den bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Reactionsverlauf bei verschiedenen Concentrationen und Anwendung wechselnder Säuremengen näher zu studiren, ist die Bestimmung der ausgeschiedenen Halogene durch Ausschüttelung nicht ganz einwandfrei, da selbst bei der Annahme, dass das Ausschüttelungsmittel durch Brom gar keinen Angriff erleidet, Bromverluste durch Verdampfen kaum ver-

¹⁴⁾ Wir wollen hier erwähnen, dass F.W. Küster (Ref. Z. f. physik. Chemie 1898, 377) durch stufenweise Änderung der Wasserstoffionenconcentration bei Anwendung von Kaliumpermanganat aus einer Lösung, die J-, Br- und Cl-Ionen neben einander enthält, jedes der Halogene für sich abscheidet. Siehe diesbezüglich auch P. Jannasch und K. Aschoff (Z. f. anorg. Chemie 1892, 1, 144). Speziell den Einfluss von essigsauren Salzen (Natrium- oder Bleiacetat) bei der Trennung von Br und Cl durch Bleisuperoxyd und Essigsäure hat schon G. Vortmann (Z. f. analyt. Chemie 1886, 173) erkannt, indem er angibt, dass bei Anwesenheit von Acetat Bromide durch 5-proc. Essigsäure und Bleisuperoxyd gar keine Zersetzung erfahren und erst beim Kochen mit der 25-proc. Essigsäure Spuren von Cl frei werden. Doch gibt erst Küster die diesbezügliche theoretische Erklärung.

¹⁵⁾ Bezuglich der Anwendung der Jodsäure bez. des Jodats zur Bestimmung von Jodiden, siehe auch E. Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, 305), Gooch u. Walker (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1897, 14, 422).

mieden werden können. Ob man nun bei der Reduction der Jodsäure durch Bromwasserstoff das Oxydations- oder das Reduktionsmittel im Überschusse anwendet, kann in keinem Falle, wie leicht einzusehen ist, das freigewordene Brom (und Jod) auf dem üblichen Wege, nämlich durch Umsetzung mit Jodkaliumlösung und Ermittelung des abgeschiedenen Jods mittels Thiosulfat bestimmt werden, da ja sonst die unzersetzte gebliebene Jodsäure vollständig Reduction erfahren würde. Um die Menge der unter den jeweiligen Umständen ausgeschiedenen freien Halogene zu ermitteln, ohne eine weitere Reduction des überschüssigen bez. unzersetzten Jodats herbeizuführen, käme vielleicht nach einigen von uns durchgeföhrten Vorversuchen der folgende Weg in Betracht.

Die die freien Halogene sowie das überschüssige Jodat enthaltende saure Lösung könnte nach entsprechender Verdünnung mit Kalilauge oder kohlensaurem Alkali bis fast zur Neutralisation versetzt werden¹⁶⁾), dann eine mit überschüssigem Bicarbonat versetzte Lösung von $\frac{1}{10}$ N.-Natriumarsenit im Überschusse zugesetzt und dieser mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung ermittelt werden. Festgestellt müsste hierbei vorerst werden, ob eine quantitative Umsetzung zwischen den freien Halogenen bez. dem primär gebildeten Hypobromit und Hypojodit und dem Arsenit stattfindet, also bei den eingehaltenen Umständen keine Halogenatbildung eintritt. Selbstverständlich müsste die Neutralisation sowie die Zugabe von Natriumarsenit bei völliger Vermeidung von Bromverlusten stattfinden, was bei Anwendung des von einem von uns bei einer anderen Gelegenheit angegebenen Apparates¹⁷⁾ ermöglicht ist¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Als Indicator könnte vielleicht ein geringer Zusatz eines Salzes, wie Zink- oder Calciumsulfat, dienen, welche mit überschüssigem Carbonat eine Fällung ergeben.

¹⁷⁾ H. Ditz und H. Knöpfelmacher (Z. f. angew. Chemie 1899, 1195, 1217) und H. Ditz (Chemiker-Ztg. 1901, 727). Der dort zur Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen angegebene Apparat besteht aus einer Schüttelflasche mit einem eingeschliffenen Aufsatze, bestehend aus einem hohlen Glasstöpsel mit einem Tropftrichter und einem angeschmolzenen Absorptionsgefäß, welches, mit passender Flüssigkeit beschickt, die von der entweichenden Luft mitgeführten Halogenendämpfe zurückhält.

¹⁸⁾ Ein zweiter, ebenfalls mit Hilfe dieses Apparates eventuell in Betracht kommender Weg besteht darin, zu der die freien Halogene enthaltenen, entsprechend verdünnten Flüssigkeit eine Lösung von Borax im genügenden Überschusse zuzusetzen. Die bei der Umsetzung frei werdende Borsäure dürfte nun nach dem früher Gesagten, ohne dass eine weitere Reduction des Jodations durch das entstehende Jodion zu befürchten

Im Anschluss an das Gesagte seien noch kurz die bei der Einwirkung von Bromat bez. Chlorat auf die verschiedenen Halogenide bestehenden Verhältnisse in Betracht gezogen.

Was die Einwirkung von Bromat auf die einzelnen Halogenide anbelangt, so unterscheidet sich diese in gewisser Beziehung wesentlich von der des Jodats. Während letzteres bei Gegenwart von Jodid schon bei Zusatz von einem Tropfen einer $\frac{1}{10}$ N.-Säure eine deutliche Jodausscheidung erkennen lässt, erfolgt bei Anwendung von Bromat und Jodid der Eintritt der Oxydation erst bei Zusatz von einigen ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure. Die Menge der anzuwendenden Säure, die zur Einleitung des Reactionsverlaufes erforderlich ist, ist naturgemäß noch grösser bei einem Gemische von Bromat und Bromid. Wurden z. B. 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KBrO₃ und 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KBr verwendet, so mussten ca. 100 ccm $\frac{1}{10}$ N.-H₂SO₄ zugegeben werden, bis das Auftreten einer schwach gelben Färbung bei zugefügtem Schwefelkohlenstoff den Eintritt der Reaction anzeigen.

Wird eine Lösung von Bromat mit Jodid und Essigsäure versetzt, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Jodausscheidung statt. Dieselbe ist natürlich bedeutend geringer, wenn neben Essigsäure Natriumacetat in der Lösung vorhanden ist. Bei Bromat, Bromid und Essigsäure findet eine schwache Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur statt, die aber beim Erwärmen zunimmt. Eine Lösung von Bromat mit überschüssigem Bromid wurde mit Essigsäure und Natriumacetat in genügender Menge versetzt; es fand bei gewöhnlicher Temperatur auch bei mehrstündiger Einwirkung keine Bromausscheidung statt und erst nach ca. zwei Tagen war eine schwache Gelbfärbung zu beobachten. Eine Lösung von Bromat und Chlorid, mit überschüssiger Essigsäure versetzt, zeigt bei gewöhnlicher Temperatur eine kaum merkliche Chlorausscheidung; dieselbe tritt aber beim Erwärmen ein.

Die quantitative Untersuchung des Reactionsverlaufes bei der Einwirkung von Bromat auf die Halogenide bei gewöhnlicher Temperatur, in Abhängigkeit von der Concentration, Säuremenge und Zeit, kann erst, ähnlich wie

wäre, die Bestimmung der Halogene, die vielleicht wieder mittels Natriumarsenit vorgenommen werden könnte, gestatten. Voraussetzung bei diesem Verfahren ist, dass die Borsäure in keiner Hinsicht den raschen und quantitativen Verlauf der Jodtitration mittels Natriumarsenit im ungünstigen Sinne beeinflusst. Die nothwendigen Versuche bezüglich der Prüfung dieser beiden Wege sowie die eventuelle Anwendung eines resultirenden, brauchbaren Verfahrens für den angegebenen Zweck behalten wir uns vor.

die Einwirkung von Jodat auf Bromid, nach Auffindung eines hierzu geeigneten Verfahrens durchgeführt werden. Ein solches wird sich vielleicht auf das oben angegebene Verhalten von Bromat gegenüber Bromid und Essigsäure bei Gegenwart einer genügenden Menge von Natriumacetat, wobei keine Reduction eintritt, basiren lassen. Wenn man nach stattgehabter Reduction des Bromats das freie Brom, ohne dass hierbei eine weitere Reduction des Bromats eintreten kann, ermitteln wollte, so könnte man nach vorgenommener Verdünnung wieder bei Anwendung des oben angegebenen Apparates einen genügenden Überschuss von Natriumacetatlösung und hierauf einen solchen von Natriumarsenit zufliessen lassen; den Überschuss des letzteren könnte man dann entweder, wenn dies möglich, direct in essigsaurer Lösung, sonst nach Abstumpfung der freien Säure, wie gewöhnlich, ermitteln.

Es erübrigt noch, das Verhalten von Chlorat gegenüber den drei Halogeniden in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen.

Wird eine wässrige Lösung von Kaliumchlorat mit Kaliumjodid und ziemlich verdünnter Salzsäure versetzt, so findet momentan fast keine und erst nach längerer Zeit eine ganz schwache Jodausscheidung statt, auf welchen Umstand auch schon Winkler¹⁹⁾ hingewiesen hatte. Setzt man aber concentrirte Salzsäure in beträchtlichem Überschusse zu der mit Jodkalium versetzten Kaliumchloratlösung, so scheidet sich Jod in grosser Menge aus. Der nothwendige Säureüberschuss bis zum Eintritte der Reaction ist bei Chlorat also ein noch bedeutend grösserer als bei Bromat. Über den quantitativen Verlauf der Reaction unter bestimmt eingehaltenen Umständen hat einer von uns (D.) schon gelegentlich der Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung von Chlorat neben Hypochlorit²⁰⁾, verschiedene Versuche durchgeführt, auf welche hier verwiesen sei. Sowohl die Einwirkung von Chlorat auf überschüssiges Jodid als auch auf Bromid verläuft erst bei sehr grossem Überschusse an concentrirter Salzsäure bei

gewöhnlicher Temperatur vollständig. Der Reactionsverlauf erwies sich bei den früher angestellten Versuchen als abhängig von der Concentration, der Grösse des Säureüberschusses und der Zeit; ein ganz bestimmter Säureüberschuss ist nothwendig, um bei Vorhandensein von überschüssigem Bromid die quantitative Reduction des Chlorats durchzuführen.

Einige wenige vorläufige Versuche, die zur Beleuchtung des Reactionsverlaufes in dem in der früheren Mittheilung angegebenen Apparate zur Vermeidung von Bromverlusten²¹⁾ durchgeführt wurden, seien hier angeführt.

25 ccm einer Kaliumchloratlösung, enthaltend 0,075665 g KCl O₃, verbrauchten bei Anwendung von 10 ccm 10 proc. Kaliumbromidlösung und 5 ccm conc. Salzsäure nach vorgenommener Verdünnung und Umsetzung mit Jodkalium bei fünf Minuten langer Einwirkungsdauer des Reductionsmittels 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂ S₂ O₃ für das ausgeschiedene Jod; bei einstündiger Einwirkungsdauer 0,45 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂ S₂ O₃. Bei Anwendung von 15 ccm conc. HCl und 5 Minuten langer Einwirkung wurden 9,3 ccm, bei einstündiger Einwirkung 15,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂ S₂ O₃ verbraucht.

Bei Anwendung von 20 ccm conc. HCl betrug der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Na₂ S₂ O₃ nach 5 Minuten langer Einwirkung 24,3 ccm, nach einstündiger Einwirkung 32,15 ccm²²⁾.

²¹⁾ Die hier eingeschlagene Arbeitsweise, bei welcher nach entsprechend vorgenommener Verdünnung, wobei das mit der entweichenden Luft mitgerissene Brom durch eine Jodkaliumlösung zurückgehalten wird, Jodkaliumlösung zur Umsetzung des Broms zugegeben wird, ist auch bei unvollständigem Verlaufe der Reduction, also bei Vorhandensein von noch unzersetztem Chlorat in der Lösung einwandsfrei, da nach der Verdünnung eine Einwirkung des überschüssigen Chlorats auf das zugesetzte Jodkalium in der kurzen Zeit nicht eintritt.

²²⁾ Die Reaction zwischen Chlorat und überschüssigem Bromid (bei gewöhnlicher Temperatur) verläuft also bei steigendem Zusatz von conc. Salzsäure rascher und vollständiger und ist bei genügendem Salzsäureüberschusse nach den in der früheren Mittheilung angegebenen Versuchen quantitativ. Ohne den noch durchzuführenden weiteren Untersuchungen voreilen zu wollen, glauben wir schon jetzt mit allem Vorbehalte eine theoretische Erklärung hierfür geben zu können. Während der Oxydationsverlauf bei der Einwirkung von Jodat und auch von Bromat auf die Halogenide sich hauptsächlich als von der Ionisirungstendenz der Halogene und der Wasserstoffionenconcentration abhängig erweist, kommt beim Chlorat die Massenwirkung der zugesetzten Salzsäure noch in anderer Hinsicht als bloss betrifft der Wasserstoffionenconcentration in Betracht. Unserer Ansicht nach ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass durch den Zusatz von grösseren Mengen conc. Salzsäure die Dissociation der im Verhältniss zu der letzteren schwächeren Chlorsäure zurückgedrängt wird und dass die undissozierte Chlorsäure nun die Oxydation herbeiführt. Wird eine genügende Menge conc. Salzsäure zugesetzt, so ist, wie an anderer Stelle mitgetheilte Versuche (Chemiker-Ztg. 1901, 727) ergaben, der

¹⁹⁾ Dingler, Polyt. Journal 198, 143.

²⁰⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 1195 u. 1217. — Während der Vornahme der Correctur erschien eine Abhandlung von H. Ditz (Chemiker-Ztg. 1901, 727); in derselben wird die in der ersten Mittheilung (loc. cit.) angegebene Methode zur Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen modifizirt und das nun vereinfachte Verfahren ausser für diesen Zweck auch zur Bestimmung von Chlorat in den Laugen aus den Absorptionsgefassen bei der Darstellung des Kaliumchlorats empfohlen. In dieser Abhandlung sind noch eine Reihe von Versuchen angegeben bezüglich des Einflusses der Säremenge, der Concentration und der Zeit bei der Einwirkung von Kaliumchlorat auf Kaliumbromid und Salzsäure.

Wurden zu 25 ccm der $KClO_3$ -Lösung 10 ccm Wasser (ohne Bromid) und 20 ccm conc. Salzsäure zugesetzt, so wurden bei fünf Minuten langer Einwirkung nach vorgenommener Verdünnung und Umsetzung mit Jodkalium 10,4 ccm $\frac{1}{10} N\text{-Na}_2S_2O_3$ zur Titration des ausgeschiedenen Jods, also bedeutend weniger als bei der Reduction durch Bromid (24,3 ccm) unter gleichen Umständen verbraucht. Der zuletzt angegebene Versuch zeigt, dass der Reactionsverlauf bei der Reduction des Chlorats durch Bromid und Salzsäure unter sonst gleichen Umständen rascher verläuft, als bei Anwendung von Salzsäure allein, entsprechend der geringeren Ionisierungstendenz des Broms²³⁾.

Die Reduction des Chlorats durch die Halogenide erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wie ersichtlich, erst bei Vorhandensein von grossen Mengen überschüssiger Säure; beim Bromat ist der nothwendige Säureüberschuss für den Eintritt bez. den vollständigen Verlauf der Reaction ein bedeutend geringerer als beim Chlorat, während die Reduction des Jodats durch Jodid vollständig schon bei Anwesenheit der theoretischen Säure- bez. Wasserstoffionenmenge verläuft, die durch Bromid und Chlorid steigende, überschüssige Säremengen bedarf.

Die genaue Feststellung des Reactionsverlaufes bei der Einwirkung von Bromat und Chlorat auf die Halogenide mit Berücksichtigung der verschiedenen in Betracht kommenden Factoren, sowie die Vervollständigung der angestellten Untersuchung über die Einwirkung von Jodat auf die Halogenide sollen den Gegenstand einer weiteren Arbeit bilden. Wir behalten uns auch vor, die aus der vorstehenden Untersuchung sich ergebenen analytischen Anwendungen wie die Bestimmung von Jodiden neben Bromiden bez. Chloriden etc. durchzuführen.

Brünn, Ende Juli 1901. Chemisch-technologisches Laboratorium der k.k. Technischen Hochschule.

quantitative Reactionsverlauf ein momentaner, was damit erklärt werden könnte, dass die Chlor- säure dann zum grossen Theile im undissoziirten Zustande vorhanden ist. Dass sich, die Richtigkeit dieser Ansicht vorausgesetzt, leicht weitere Schlussfolgerungen über das Wesen der hier je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Reactionsgeschwindigkeit ziehen liessen, wollen wir hier nur angedeutet haben.

²³⁾ Wird eine Kaliumchlorat und Jodkalium enthaltende Lösung mit überschüssiger 20 proc. Essigsäure versetzt, so bleibt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Anfangs unverändert, nach einiger Zeit tritt ganz geringe Gelbfärbung auf; diese verstärkt sich beim Erwärmen. Chlorat und Bromid giebt mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Bromausscheidung und ist auch beim Erwärmen, nach einem qualitativen Versuche, das Auftreten von Brom nicht zu bemerken.

Eine neue Form von Reagenspapier.

Von Dr. Karl Dieterich, Helfenberg.

Sowohl bei der Prüfung irgend einer Flüssigkeit auf ihre Reaction, als auch bei der Neutralisation saurer oder alkalischer Flüssigkeiten ist der Gebrauch der jetzigen Lakmuspapiere insfern als unpraktisch zu bezeichnen, als man fortgesetzt sowohl rothes wie blaues Lakmuspapier nach einander verwenden muss, was nicht nur einen grossen Verbrauch von Reagenspapier selbst bedeutet, sondern auch zeitraubend ist. Es ist daher wünschenswerth, dass man vermittelst eines Papiers 2 und mehrere Reactionen anstellen kann, bei denen also z. B. sowohl der rothe wie der blaue Lakmusfarbstoff nebeneinander auf einem Papier vereinigt sind.

Es ist mir gelungen, ein derartiges Papier, welches rothen und blauen Lakmusfarbstoff in getrennten, haltbaren Schichten neben einander in dünnen Streifen enthält, herzustellen¹⁾ und zwar so, dass vermittelst besonderer maschineller Vorrichtungen die Farbstofflösungen in Streifen neben einander aufgestrichen und, um zu verhüten, dass die Säure des rothen Farbstoffes in die blaue durch die Papiersfasern übertritt, durch einen isolirenden dünnen Streifen von Ceresin, Paraffin, überhaupt einen Wasser nicht zugänglichen, indifferenten Körper getrennt sind. Ein auf diese Weise hergestelltes Papier, welches sich natürlich nur auf Schreibpapier, nicht auf Filtrerpapier herstellen lässt, hat den Vortheil, dass man mit einem kleinen Stück sofort 2 Reactionen anstellen kann und auf diese Weise nicht nur Material, sondern auch Zeit spart.

Ebenso, wie man nun blauen und rothen Lakmusfarbstoff nebeneinander vereinigen kann, kann man auch noch andere Indicatoren, z. B. für die Untersuchung auf Zucker und Eiweiss für die Harnanalyse, weiterhin auch nicht nur 2, sondern 3, 4 und mehr Reagentien, wieder getrennt durch diese isolirenden Schichten, auf einem Papier vereinigen, und so mit einem Papier drei, vier und mehr Reactionen auf einmal durch entsprechende Combinationen anstellen.

Der Werth dieser Papiere liegt nicht nur in ihrer praktischen Bedeutung, ihrem sparsamen Gebrauch, sondern auch darin, dass sie durch die isolirenden Schichten dauernd haltbar sind und eine Diffusion der einzelnen Reagentien durch die isolirenden Schichten unmöglich gemacht wird. Diese auf Schreibpapier einseitig gestrichen hergestellten Lakmuspapiere können natürlich nur zum Tüpfeln verwandt werden und zeigen eine Empfindlichkeit, welche den hier in Helfenberg hergestellten Reagenspapieren analog ist.

Die Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich in Helfenberg stellt nach meinem Verfahren vorläufig Lakmuspapier mit rothen und blauen Streifen nebeneinander her und liefert dasselbe (unter der Benennung „Duplitest“) in Bogen von der Grösse 28/44 cm auf Postpapier einseitig gestrichen, und zwar entweder perforirt oder nicht perforirt.

¹⁾ D.R.P. No. 123 666.