

# Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen

von

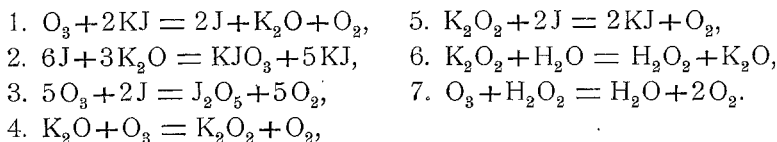
**Karl Garzarolli-Thurnlackh.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Über die bei der Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösungen auftretenden Producte sind so viele divergierende Angaben gemacht worden, dass es unmöglich erscheint, sich eine richtige Anschauung über die bei dieser Umsetzung stattfindenden Vorgänge zu bilden.

Selbst jene Chemiker, welche sich in jüngster Zeit mit dieser Frage beschäftigten, sind zu ganz entgegengesetzten Resultaten gekommen. Nach O. Brunck<sup>1</sup> entsteht hiebei freies Jod, Jodpentoxyd, Kaliumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumjodat und Sauerstoff, im Sinne der folgenden Gleichungen:



Pécharde<sup>2</sup> nimmt dagegen auf Grund seiner Versuche an, dass das Jodkalium durch das Ozon zunächst zu Kaliumperjodat oxydiert wird, dieses dann mit dem überschüssigen

<sup>1</sup> O. Brunck, Die quantitative Bestimmung des Ozons. Ber. der deutschen chem. Ges., Bd. 33, 1832, 1900.

<sup>2</sup> M. E. Pécharde, Actions des oxydants sur les jodures alcalins. Compt. rend., CXXX, 1705.

Kaliumjodid erst Kaliumjodat, Dikaliumperjodat und Jod bildet, welche schließlich in Jodat und Jodid übergehen.

Diese Vorgänge ließen sich durch die Gleichungen:

1.  $\text{KJ} + 4\text{O}_3 = \text{KJO}_4 + 4\text{O}_2$ ,
2.  $3\text{KJO}_4 + 2\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KJO}_3 + 2\text{K}_2\text{H}_3\text{JO}_6 + 2\text{J}$ ,
3.  $2\text{K}_2\text{H}_3\text{JO}_6 + 2\text{J} = 2\text{KJO}_3 + 2\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O}$

ausdrücken.

Als diese beiden Arbeiten kurz hintereinander erschienen, war meine Untersuchung, soweit sie das Verhalten des Ozons zum Jodkalium betraf, fast abgeschlossen, und ich war nur noch damit beschäftigt, die Methode zum qualitativen Nachweise sehr kleiner Mengen von Kaliumperjodat auszuarbeiten.

Diese Arbeiten selbst aber boten mir den Anlass, auf einige Punkte derselben einzugehen, und dadurch hat sich, da mir meine Berufsgeschäfte wenig Zeit zu wissenschaftlicher Arbeit übrig lassen, die Publication meiner Untersuchung verzögert.

Die meisten Chemiker haben Ozon und Jodkalium in der Weise zur Reaction gebracht, dass sie ersteres in die neutrale oder schwach saure, mehr oder minder concentrirte Lösung des Jodides einleiteten und das ausgeschiedene Jod nach eventuellem Ansäuern mit Thiosulfat maßen.

Tritt Ozon in neutrale Jodkaliumlösung ein, so färbt sich diese erst gelb und dann braun von gelöstem Jod, und die Reaction der Flüssigkeit ist nach kurzer Zeit alkalisch.<sup>1</sup>

Es ist leicht einzusehen, dass bei dieser Arbeitsmethode das Ozon schon nach ganz kurzer Zeit nicht mehr auf Jodkaliumlösung allein einwirkt, sondern auch auf Jod in einer alkalischen Jodidlösung zur Einwirkung kommt.

In der That zeigte es sich auch, dass unter sonst gleichbleibenden Umständen das Verhältnis zwischen freiem und gebundenem Jod in der Reactionsflüssigkeit wesentlich von

---

<sup>1</sup> Die Reaction wurde in der Weise ermittelt, dass zuerst das Jod mit Schwefelkohlenstoff entfernt und die wässrige Lösung mit Lackmus oder Phenolphthalein geprüft wurde.

der Dauer des Durchleitens von Ozon abhängig ist, wie dies aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

5% Jodkaliumlösung	Dauer des Einleitens von O <sub>3</sub>	Freies Jod	Gesamntes Jod	Freies:geb. Jod
20 cm <sup>3</sup>	10 <sup>m</sup>	3·5 cm <sup>3</sup>	11·9 cm <sup>3</sup>	1·2·4
20 cm <sup>3</sup>	30 <sup>m</sup>	4·7 cm <sup>3</sup>	40·9 cm <sup>3</sup>	1·7·7

Es schien mir daher zweckmäßig, bestimmte Volumina ozonhaltigen Sauerstoffes momentan, beziehungsweise innerhalb sehr kurzer Zeit zur Einwirkung auf eine Jodkaliumlösung zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde anfänglich eine etwa 1 l fassende Glaskugel benützt, an die gegenüberstehend zwei Röhren angeschmolzen waren, welche mit Hähnen versehen waren. An den Enden beider Hahnröhren waren Schiffe angebracht, welche die Verbindung mit dem Ozonisorator herzustellen, beziehungsweise ein Gasableitungsrohr aufzunehmen gestatteten. Der eine der Ansätze fasste etwa 10 cm<sup>3</sup>. Der Apparat wurde mit dem Ozonisorator verbunden, erst mit Sauerstoff ausgespült und dann das ozonisierte Gas hindurchgeleitet. Die nicht gefetteten, gut schließenden Hähne wurden nach 20 bis 30 Minuten geschlossen, die Kugel von dem Ozonisorator entfernt, aus den Ansätzen das Ozon herausgeblasen und in den größeren derselben die Jodkaliumlösung hineingebracht. Die Kugel wurde nun stark abgekühlt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes die Jodkaliumlösung zufließen gelassen.

Durch Drehen der Kugel wurde die Flüssigkeit auf der Innenfläche ausgebreitet, die Kugel einige Zeit geschüttelt und, wenn die mitunter sehr starken Nebel in derselben verschwunden waren, die Flüssigkeit dem Gefäße entnommen, ein abgemessener Theil davon auf ein bestimmtes Volum verdünnt und damit die Messungen ausgeführt.

Die Untersuchung erfolgte derart, dass in einem Theile der Lösung das Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit  $\frac{n}{100}$  Thiosulfatlösung gemessen wurde, während in

einem zweiten Theile nach dem Zusatze von Wasser verdünnte Schwefelsäure zugefügt und nach Ablauf einer Stunde, während der die Flüssigkeit vor dem Zutritte des Lichtes geschützt war, die gesammte Jodmenge mit demselben Reagens bestimmt wurde.<sup>1</sup>

Die Verarbeitung der Flüssigkeiten erfolgte, wenn nicht nähere Angaben gemacht sind, 30 Minuten nach der Einwirkung des Ozons auf die Jodkaliumlösung; in der Zeit hatten sich auch bei verdünnten Lösungen die Nebel in der Flüssigkeit gelöst.

	KJ in 100 Theilen Lösung	In der CS <sub>2</sub> - Lösung	Nach dem Ansäuern	Zeit	Verhältnis von freiem (1) zu geb. Jod	freies: ges. Jod
		mit Thiosulfat titriert				
1	2·5	4·3	52·5	30 <sup>m</sup>	1: 11·2	1: 12·2
2	3·0	2·7	22·0	30	1: 6·4	1: 8·1
3	5·0	4·0	35·0	30	1: 7·75	1: 8·75
4	5·0	2·8	25·3	30	1: 8	1: 9·03
5	25·0	7·6	52·7	30	1: 5·9	1: 6·93
6	25·0	5·2	24·6	30	1: 3·7	1: 4·73
7	25·0	4·1	17·4	20	1: 3·2	1: 4·24
8	25	3·1	16·7	60	1: 4·4	1: 5·4
9	25% <sub>0</sub>	3·8	13	5	1: 2·4	1: 3·42
10	25% <sub>0</sub>		2·7	13		

Es lässt sich, wenn im allgemeinen auch das Verhältnis von freiem zu gebundenem Jod ein schwankendes ist, aus obigen Zahlen doch erkennen, dass umsomehr Jod gebunden wird, je verdünnter die Jodkaliumlösung ist.<sup>2</sup> Bei gleicher Concentration der Jodkaliumlösung wird umsomehr Jod oxydiert, je größer die absolute Menge des Ozons ist (Versuch 5 und 6). Endlich ergibt sich aus den Versuchen 7 und 8, 9 und 10, dass

<sup>1</sup> Es wurde hiedurch das Nachblauen der Flüssigkeit vermieden.

<sup>2</sup> Nur Versuch 2 zeigte hievon eine Abweichung, deren Grund nicht auffindbar war.

die Menge des gebundenen Jodes auch abhängig ist von der Zeit, während welcher die Reactionsproducte aufeinander einwirken.

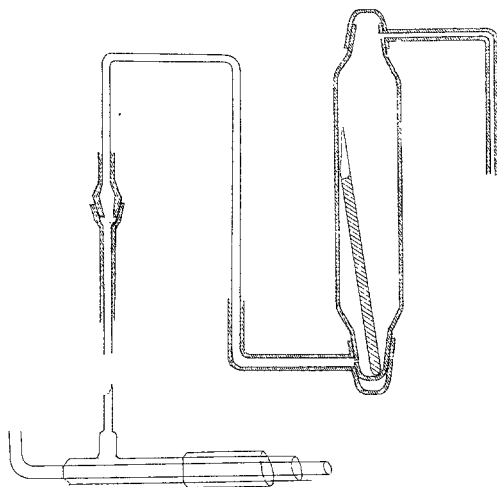
Die alkalische Reaction des Reactionsproductes, die Zunahme des gebundenen Jodes beim längeren Stehen desselben deuteten auf die Anwesenheit von Hypojodit, das zum Theile direct, zum Theile aus Jod und Kaliumhydroxyd entstanden sein konnte. Da sich die Geschwindigkeit der Umwandlung des Hypojodites mit der Verdünnung ändert, so stellte sich die Nothwendigkeit heraus, das unverdünnte Reactionsproduct möglichst kurze Zeit nach seiner Bildung zu untersuchen. Dies erforderte aber eine Änderung in der Methode der Untersuchung. Dieselbe wurde nun so ausgeführt, dass in einem Theile des Reactionsproductes das freie, durch  $\text{CS}_2$  ausschüttelbare Jod mit Thiosulfat, in einem anderen Theile das freie und das als Hypojodit oder in einer anderen Form vorhandene, durch Kaliumarsenit und in einem dritten Theile das freie und das gesammte gebundene Jod zusammen wieder durch Thiosulfat bestimmt wurde.

Da die Flüssigkeit nicht nur kurze Zeit nach der Umsetzung zwischen Jodkalium und Ozon, sondern auch später nochmals untersucht werden sollte, eine Verdünnung derselben aus den schon angedeuteten Gründen nicht statthaft war, so mussten größere Flüssigkeitsmengen zur Reaction gebracht werden, und dies erforderte eine Umänderung des Zersetzungsapparates. Eine sehr dickwandige, 6 *cm* weite Glasröhre wurde an beiden Seiten ausgezogen und über die auf etwa 2 *cm* verjüngten Enden Kappen gasdicht aufgeschliffen, an welche Gasableitungsröhren angeschmolzen waren.<sup>1</sup> In den verjüngten Theilen der weiten Röhre waren Öffnungen eingebohrt, so dass durch Drehung der Kappen der Innenraum, welcher etwa 870 *cm*<sup>3</sup> fasste, vollständig abgeschlossen oder mit der Luft in Verbindung gebracht werden konnte. Die KJ-Lösung wurde in ein sehr dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzen in das Innere des Apparates hineingebracht. Mittels eines an eine der Zuleitungsröhren angelötheten Schliffes wurde der

---

<sup>1</sup> Siehe die Abbildung S. 960.

Apparat mit einem der Schliffe des Ozonisators verbunden, die Luft durch Sauerstoff verdrängt und dann der ozonisierte Sauerstoff hindurchgeleitet. Dann wurde durch eine Drehung die Zuleitungs- und durch eine zweite die Ableitungsröhre geschlossen und der Apparat aus dem Schliffe des Ozonisators herausgehoben. Durch kräftiges Schwingen des Gefäßes wurde die die Jodkaliumlösung enthaltende Röhre zerbrochen und durch Schwenken die Flüssigkeit auf der Innenseite desselben ausgebreitet.



Die Jodkaliumlösung erschien in den ersten Sekunden goldgelb, färbte sich aber dann fast momentan rothbraun. Die Intensität dieser Färbung nahm durch kurze Zeit zu und nahm nach stundenlangem Stehen wieder ab. Die Nebelbildung trat, wenn überhaupt, nicht sofort, sondern erst nach 1 bis 2 Minuten auf, und die Nebel hielten sich auch nur einige Minuten. Manchmal wurde die Nebelbildung erst beim Öffnen der Zersetzungsröhre wahrgenommen. Dieselbe zeigte sich von der Concentration der Jodkaliumlösung abhängig und konnte durch Anwendung 25procentiger Lösungen fast stets vermieden werden. Fünf Minuten nach dem Zerschellen der die Jodkaliumlösung enthaltenden Glasröhre wurde die Flüssigkeit in eine  $\frac{1}{10} \text{ cm}^3$ -Bürette entleert und aus dieser die zur Untersuchung

benötigten Mengen in Kolben mit eingeschliffenen Glasstöpfeln, beziehungsweise in die Scheidetrichter gebracht.

Wie durch Versuche dargethan wurde, lassen sich aus einer Jod-Jodkaliumlösung 98 bis 99<sup>o</sup>/<sub>100</sub> des Jods durch Schwefelkohlenstoff ausschütteln; es sind daher die Zahlen, welche das freie Jod angeben, mit einem kleinen Fehler behaftet.

Da bei den folgenden Versuchen das freie und das Gesamt-Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde, das freie und das nicht als Jodat vorhandene dagegen mit Kaliumarsenit, so sind alle Werte auf eine <sup>n</sup>/<sub>25</sub>-Jodlösung umgerechnet worden.

Alle Werte sind auf 10 *cm*<sup>3</sup> Flüssigkeit gerechnet, und es ist die Annahme gemacht, dass alles Ozon durch die neutrale Jodkaliumlösung angezeigt wird.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

	Untersucht, Zeit nach der Ein- wirkung in	J bestimmt in der Schwefel- kohlenstoff- lösung	x mit As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bestimmt	Ge- samt- Jod	Differenz zwischen 2 und 1	Verhältnis des freien zum Ge- samt-Jod
		1	2			
I.	1 } 5 <sup>m</sup>	2·98	4·78	9·53	1·8	1 : 3·19
	2 } 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	—	4·09	9·50	—	—
II.	3 } 5 <sup>m</sup>	3·4	5·66	16·0	2·26	1 : 4·71
	4 } 3 <sup>h</sup>	2·6	3·83	16	1·23	1 : 6·15
III.	5 } 5 <sup>m</sup>	2·42	5·5	10·8	3·08	1 : 4·46
	6 } 4 <sup>h</sup>	1·9	3·1	10·8	1·20	1 : 5·68
IV.	7 } 5 <sup>m</sup>	3·23	5·08	16	1·85	1 : 4·96
	8 } 55 <sup>h</sup>	2·17	2·23	16	0·06	1 : 7·37
V.	9 } 24 <sup>h</sup>	1·97	2·40	9·7	0·43	1 : 4·92
	10 } 86 <sup>h</sup>	2·0	2·08	9·8	0·08	1 : 4·9

Alle Lösungen zeigten stark alkalische Reaction, nur in IV 8 und V 9 und 10 war dieselbe etwas schwächer.

Das Verhältniß von freiem zum gesamteten Jod, 5 Minuten nach der Einwirkung, ist zwar schwankend, doch wenn man von Versuch I absieht, innerhalb der Werte 4·46 bis 4·96, d. h. in verhältnismäßig engen Grenzen. Hingegen zeigen die Werte

der Verbindung (oder Verbindungen)  $x$ , welche Arsenitlösung oxydieren, in derselben Versuchszeit viel größere Abweichungen, sie nehmen mit der Dauer der Einwirkung der Reactionsproducte aufeinander ab und werden endlich (nach 55, beziehungsweise 82 Stunden) Null, denn die in der Tabelle enthaltenen Werte 0·06 und 0·08  $cm^3 \text{ n}/_{25}$ -Jodlösung sind nicht größer als die möglichen Beobachtungsfehler.

Vergleicht man mit der Abnahme der  $x$ -Werte die Abnahme des freien Jodes, so beträgt dieselbe in

#### Versuch II:

Abnahme des freien Jodes . . . 23·23%	} während 2 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup> .
Abnahme von $x$ . . . . . 45·57%	

#### Versuch III.

Abnahme des freien Jodes . . . 21·49%	} während 3 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup> .
Abnahme von $x$ . . . . . 61·04%	

#### Versuch IV.

Abnahme des freien Jodes . . . 32·81%	} während 54 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup> .
Abnahme von $x$ . . . . . 96·75%	

#### Versuch V.

Abnahme des freien Jodes . . 0% (−0·03)	} zwischen der 24.
Abnahme von $x$ . . . . . 13·33%	

Die Abnahme der Werte für das Jod ist demnach ungefähr  $\frac{1}{2}$ - bis  $\frac{1}{3}$ -mal kleiner als bei den  $x$ -Werten; sie erfolgt durch Umwandlung des Jodes in Hypojodit, beziehungsweise Jodat. Auch die mit  $x$  bezeichneten Jodverbindungen gehen schließlich in Jodat über, und man kann aus dem Versuche V ersehen, dass, nachdem die Reaction zwischen Jod und Kaliumhydroxyd nach 24 Stunden zum Stillstande kommt, zu dieser Zeit noch relativ bedeutende Mengen von  $x$  vorhanden sind (13·3%), die erst zwischen 24 und 86 Stunden verschwinden.

Dass diese nach 24 Stunden noch vorhandene Substanz nicht mehr Kaliumhypoiodit sein kann, dessen Anwesenheit



in der Reaktionsflüssigkeit festgestellt erscheint, kann nach den Untersuchungen von Schwicker<sup>1</sup> nicht zweifelhaft sein.

Um übrigens das Verhalten von Kaliumhydroxyd zu Jod-Jodkalium in sehr verdünnten Lösungen kennen zu lernen, wurde der folgende Versuch angestellt:

Äquivalente Jod- und Kaliumhydroxydlösungen wurden (durch Eingießen der ersten Lösung in die andere) unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung gemischt. Nach bestimmten Zeiträumen wurde ein Volum mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, das freie Jod mit Thiosulfat bestimmt und ein gleiches Volum mit Kaliumarsenit ausgemessen.<sup>2</sup>

30  $cm^3$  Gemisch enthielten 9·59  $cm^3$   $\frac{n}{50}$  J.

Zeit	Freies J aus Schwefelkohlenstoff	Mit $As_2O_3$ gemessen	Hypoiodit	
Nach 15 <sup>m</sup> . . . . .	4·52	4·65	0·13	} $cm^3 \frac{n}{50}$ - Jodlösung
» 60 <sup>m</sup> . . . . .	4·33	4·40	0·07	
» 24 <sup>h</sup> . . . . .	4·17	4·27	0·10	
» 48 <sup>h</sup> . . . . .	4·17	4·21	0·04	
» 1968 <sup>h</sup> . . . . .	—	4·07	—	

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, wenn Jodlösungen und Kaliumhydroxydlösungen von der angegebenen Concentration in der geschilderten Weise aufeinander einwirken, schon in der ersten Viertelstunde über 50% des Jodes in Jodid und Jodat übergehen, so dass nach Verlauf derselben nur 3·8% Hypoiodit, nach einer Stunde nur mehr 1·6% vorhanden sind oder gebildet werden. Die Umsetzung erfolgt dann so langsam, dass nach 24 Stunden die Menge des verbrauchten Jodes nur mehr die Hälfte der zwischen 15 und 60 Minuten verbrauchten beträgt.

Eine Zunahme zwischen 24 und 48 Stunden kann nicht sicher festgestellt werden, da dieselbe innerhalb der Fehler-

<sup>1</sup> Schwicker, Z. für physik. Chemie, 16, 303.

<sup>2</sup> Man könnte in diesem Falle eine genauere Methode benutzen, ich habe aber absichtlich die beim Ozon benützte verwendet.

grenzen der Bestimmungsmethode liegt, und in den weiteren 1930 Stunden ist sie nicht größer als in den ersten 24 Stunden.

Kaliumhydroxyd und Jod können demnach in entsprechender Verdünnung nebeneinander bestehen, ohne in Reaction zu treten. In den mit  $\alpha$  bezeichneten Jodverbindungen müssen nach dem Vorhergehenden demnach noch andere Sauerstoffverbindungen als  $J_2O$  vorhanden sein. Es war naheliegend, vor allem an die Überjodsäure zu denken. Um dieselbe nachzuweisen, wurde vorerst die durch Einleiten von Ozon in Jodkalium erhaltene Flüssigkeit mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure digeriert. Im Filtrate schieden sich feine weiße Kryställchen aus, welche das Verhalten von Silberjodat zeigten.<sup>1</sup> Es wurden nun geringe Mengen von Perjodat mit einem großen Überschuß von Jodkalium zusammengebracht, diese Lösung mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und auf die oben angegebene Weise das noch vorhandene Perjodat nachzuweisen gesucht.

Aus den sauren Lösungen schied sich auch beim längeren Stehen nichts aus; erst auf Zusatz von Ammoniak erfolgte eine gelbe Trübung, und nach 12 Stunden zeigte sich am Boden des Gefäßes ein braunschwarzer Niederschlag.

Da diese Methode zum Nachweise geringer Mengen der Perjodsäure nicht empfindlich und daher nicht sicher genug ist, so wurde folgender Vorgang eingeschlagen:

Perjodsäure wurde mit einer Jodkaliumlösung, der etwas Natriumbicarbonat zugefügt war, versetzt und nach 2 bis 3 Minuten mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag, welcher tief gelb gefärbt erschien, abgesaugt, gut ausgewaschen und mit Chlornatrium digeriert. Die abgesaugte Flüssigkeit,<sup>2</sup> mit Jodkalium versetzt, färbte sich sofort gelb; Schwefelkohlenstoff zeigte freies Jod an.

---

<sup>1</sup> Da die salpetersaure Lösung durch Papier hindurchfiltriert worden war, so konnte das Perjodat reduciert worden sein. Vergl. auch Rosenheim und Liebknecht, *Annalen der Chemie*, 308, 40.

<sup>2</sup> Alle Filtrationen geschahen mittels Asbest.

Selbstverständlich wird auf die Weise nur der kleine Antheil des Perjodates, der bei der Zersetzung mit Kaliumjodid übrig bleibt, angezeigt.

Es wurde nun in dem vorher beschriebenen Apparate, in dem sich eine mit Jodkaliumlösung gefüllte und zugeschmolzene Röhre befand, Ozon aufgesammelt. Sofort nach dem Zerschneiden der Röhre wurde die Flüssigkeit in eine überschüssige Silberlösung gebracht. Der entstandene Niederschlag von chromgelber Farbe wurde nun in der vorher geschilderten Weise verarbeitet. Die schließlich erhaltene Lösung, welche alkalisch reagierte, gab keine Reaction mit Jodkalium, als aber Kohlensäure eingeleitet wurde, trat sofort Jodausscheidung ein. Sowohl gekochte, als auch 3 Tage alte Lösungen verhielten sich ganz gleich.<sup>1</sup>

Damit ist bewiesen, dass bei der Reaction zwischen Ozon und Jodkalium auch Perjodat entsteht.

Etwa 5 Minuten nach der Einwirkung des Ozons auf die Jodkaliumlösung finden sich demnach in dieser freies Jod und Kaliumhydroxyd, Hypojodit, Jodat und Perjodat, beziehungsweise die Ionen dieser Verbindungen vor, von welchen nach 24 Stunden kleine Mengen freien Jodes, Kaliumhydroxyd, wenig Kaliumperjodat und verhältnismäßig viel Kaliumjodat erhalten bleiben.

Péchar d ist durch die Untersuchung über die Einwirkung der Alkaliperjodate auf Jodide dazu gebracht worden, auch das Verhalten des Ozons zu Jodkalium zu studieren und ist zu dem Resultate gekommen, dass hiebei Perjodat gebildet wird, das sich mit dem Jodkalium schließlich zu Jodat umsetzt.

Er hat das freie Jod mit Thiosulfat, das Gesamt-Jod nach dem Ansäuern mit demselben Reagens und endlich die Perjodsäure nach der Entfernung des freien Jodes (wie?) mit einer alkalischen (durch Vermischen mit den nöthigen Jodkaliummengen aus Permanganat erhaltenen) Manganatlösung von bestimmtem Gehalte gemessen.

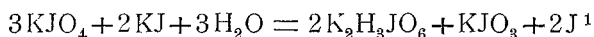
---

<sup>1</sup> Ich habe mich überzeugt, dass Gemische von Jodid- und Jodatlösungen selbst bei zweistündigem Kohlendurchleiten keine Jodausscheidung geben.

Das Ozon erzeugt nach ihm mit dem Jodkalium:

Freies Jod . . . . .	10·3	5·3	8
J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	10·5	4·9	8·7
Gesamntes Jod . . . . .	115	59	82

Aus Péchards Gleichung



berechnen sich:

- a) Freies Jod . . . . . 2 Atome,  
 b) J<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (richtiger Oxydationswert desselben) . . . . 4 »  
 c) Gesamntes Jod . . . . . 24 »

woraus sich das Verhältnis

$$a : b : c = 1 : 2 : 12 \text{ ergibt.}$$

Die von Péchard für freies und Gesamtjod erhaltenen Zahlen stimmen annähernd mit den berechneten Zahlen überein, dagegen muss sich bei der Bestimmung oder Berechnung von J<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ein Irrthum eingeschlichen haben, denn die gefundenen Werte bleiben um 50% gegen die berechneten zurück.

Da Péchard keine Angaben macht, in welcher Weise er die Umsetzung zwischen Ozon und Kaliumjodid ausführte, so lässt sich auch nicht erkennen, wieso er zu solch constanten Zahlen für den Gehalt an J und Gesamt-J gelangt ist.

Er hat beobachtet, dass die durch Zusammengeben von Jodkalium- und Perjodatlösungen entstehenden jodhaltigen Flüssigkeiten alkalisch reagieren und dass beim Titrieren mit Thiosulfat ein Nachblauen eintritt, und glaubt, dass die durch Gleichung II ausgedrückte Umsetzung erst nach einer Stunde vollzogen sei. Bei einem von mir angestellten Versuche hat eine Lösung von 10 cm<sup>3</sup> Kaliumperjodat (10 cm<sup>3</sup> = 85 cm<sup>3</sup> Thio = 34·55 cm<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>25</sub> J), mit überschüssiger Jodkaliumlösung und vor vollständiger Entfärbung mit Stärke versetzt, verbraucht:

<sup>1</sup> Über den Zerfall von Na<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub> in wässriger Lösung vergl. Walden, Z. für physik. Chemie, 2, 64.

Nach 5<sup>m</sup>...8·4 cm<sup>3</sup> Thio = 3·45 cm<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>25</sub> Jodlösung.

- » 6<sup>m</sup>... (8·4) + 0·6 cm<sup>3</sup>.
- » 30<sup>m</sup>... (8·4 + 0·6) + 1·0 cm<sup>3</sup>.
- » 60<sup>m</sup>... (8·4 + 0·6 + 1·0) + 0·4 cm<sup>3</sup> = 10·4 = 5·93 cm<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>25</sub> J.

Auch dann trat nach längerer Zeit wieder Blaufärbung ein.<sup>1</sup>

10 cm<sup>3</sup> derselben Lösung, mit Jodkalium versetzt, nach 5 Minuten mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, erforderten zur Entfärbung eine Thiosulfatmenge, welche 3·45 cm<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>25</sub> J entsprach = <sup>1</sup>/<sub>10</sub> der gesamten Jodmenge. Versucht man die Bestimmung in der Weise, dass 10 cm<sup>3</sup> der Perjodatlösung mit (einer immer gleich bleibenden Menge) Jodkalium versetzt, nach 5 Minuten mit Arsenitlösung entfärbt und der Überschuss dieser mit Jodlösung zurückgemessen wird, so resultieren folgende Zahlen:

1.	2.	3.
7·55	7·38	7·30 cm <sup>3</sup> <sup>25</sup> / <sub>n</sub> J.

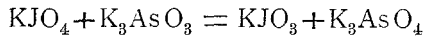
Fügte man zu 10 cm<sup>3</sup> Perjodatlösung überschüssige Arsenitlösung hinzu und gieng nach 10 Minuten mit Jod zurück, so wurde eine 4·01 cm<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>25</sub> Jodlösung entsprechende Menge des Arsenites oxydiert. Addiert man dazu die aus dem CS<sub>2</sub> erhaltene Jodmenge, so ergibt sich 4·01 + 3·45 = 7·46 cm<sup>3</sup>, welche Zahl mit den oben angegebenen gut übereinstimmt.

Da nach den obigen Versuchen nur etwa sechs Siebentel des Perjodates oxydierend wirken, die Reaction also nicht zu Ende geht, so wurde die Umsetzung desselben mit wechselnden Mengen von Kaliumarsenit in der Wärme verfolgt.

10 cm <sup>3</sup> Perjodat + 10 cm <sup>3</sup>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ... <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h gekocht ...	7·5 cm <sup>3</sup>	}	Im Mittel 7·57 cm <sup>3</sup>
10 cm <sup>3</sup> » + 10 cm <sup>3</sup>	» ... <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h »	... 7·6 cm <sup>3</sup>		
10 cm <sup>3</sup> » + 9 cm <sup>3</sup>	» ... <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h »	... 7·65 cm <sup>3</sup>		
10 cm <sup>3</sup> » + 30·1 cm <sup>3</sup>	» ... 1 h »	... 7·76 cm <sup>3</sup>		
10 cm <sup>3</sup> » + 25·7 cm <sup>3</sup>	» ... 1 h »	... 7·60 cm <sup>3</sup>		
10 cm <sup>3</sup> » + 18·6 cm <sup>3</sup>	» ... <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h »	... 7·60 cm <sup>3</sup>		

<sup>1</sup> Da die Lösung alkalisch reagiert, so ist die Bestimmung des freien Jods durch directe Anwendung des Thiosulfates nicht zulässig.

Auch hier zeigt sich, dass nur 87·6<sup>0</sup>/<sub>100</sub> des Perjodates im Sinne der Gleichung



reagieren.

Dass nicht etwa Unreinheit der Perjodsäure die Ursache war, beweisen folgende Zahlen:

	Berechnet aus dem Gewichte von H <sub>5</sub> JO <sub>6</sub>		Gefunden durch Titrierung
1.	15·36 cm <sup>3</sup> n/25 J.	1.	15·34 cm <sup>3</sup> n/25 J.
2.	28·28 cm <sup>3</sup> n/25 J.	2.	28·16 cm <sup>3</sup> n/25 J.
3.	34·75 cm <sup>3</sup> n/25 J.	3.	34·55 cm <sup>3</sup> n/25 J.

Da es möglich erschien, dass die Reaction umkehrbar ist und das Arseniat wieder das Jodat oxydieren könnte, so wurden zu 20 cm<sup>3</sup> Arsenitlösung 15 cm<sup>3</sup> Jodlösung hinzugefügt und nach 5 Minuten 10 cm<sup>3</sup> Perjodsäurelösung zugegeben. Nach Verlauf von 10 Minuten wurden 3·9 cm<sup>3</sup> Jodlösung bis zur Blaufärbung verbraucht.

Bei einem zweiten Versuche wurden 15 cm<sup>3</sup> Arsenit — 12 cm<sup>3</sup> Jod — und 6 cm<sup>3</sup> Perjodatlösung angewendet und 3 cm<sup>3</sup> Jodlösung bis zur Beendigung gebraucht.

10 cm<sup>3</sup> derselben Perjodatlösung, mit Jodkalium- und Natriumbicarbonatlösung versetzt, entsprachen 6·1 cm<sup>3</sup> n/25 Jodlösung.

Da sich aus Versuch 1 — 6·1 — und aus Versuch 2 6·25 cm<sup>3</sup> n/25 J ergeben, so übt die Gegenwart größerer Mengen von Arsensäure keinen hemmenden Einfluss aus. Setzt man zur Perjodatlösung wechselnde Mengen von Kaliumjodat zu, so werden die Zahlen nicht wesentlich geändert, 6·05 und 6·07 statt 6·1.

Eine Perjodsäurelösung, von der 10 cm<sup>3</sup> = 15·34 cm<sup>3</sup> n/25 J waren, ergab, mit Jodkalium versetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, . . . . . 3·04 cm<sup>3</sup> n/25 J;

mit Jodkalium und überschüssigem Na-

triumcarbonat:

nach 10 Minuten	.....	3·11 cm <sup>3</sup> n/25 J,
» 10 »	.....	3·11 cm <sup>3</sup> n/25 J,
» 30 »	.....	3·16 cm <sup>3</sup> n/25 J,
» 60 »	.....	3·17 cm <sup>3</sup> n/25 J;

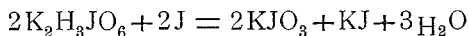
neutrale Lösungen von Kaliumperjodat und Jodkalium:  
 nach dem Ausschütteln mit Schwefel-  
 kohlenstoff . . . . .  $3 \cdot 05 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{25} \text{ J}$ ,  
 nach Zusatz von überschüssigem Bi-  
 carbonat und Jodkalium . . . . .  $6 \cdot 10 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{25} \text{ J}$ .

Es wird demnach durch Perjodsäure oder durch Kalium-  
 perjodat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat doppelt so  
 viel Jod aus dem Jodkalium ausgeschieden, als durch neutrale  
 Lösungen von Kaliumperjodat.<sup>1</sup>

Um die Reaction, welche Péchard durch Gleichung 3  
 (S. 956) ausdrückt, zu prüfen, wurden je  $10 \text{ cm}^3$  Kaliumperjodat  
 mit gleichen Jodkaliummengen in gut verschließbaren Flaschen  
 zusammengebracht und nach 5 Minuten, 21 und 408 Stunden,  
 während welcher sich die Flaschen im zerstreuten Tageslichte  
 befanden, untersucht.

$\text{J}_2\text{O}_7$ in $10 \text{ cm}^3$ als J bestimmt	Mit Jodkalium vermischt, untersucht nach		
	5 Minuten	21 Stunden	408 Stunden
	ausgeschüttelt:		
34·5	mit $\text{CS}_2$ $3 \cdot 45 \text{ cm}^3$	mit $\text{CS}_2$ $1 \cdot 25 \text{ cm}^3$	
$\frac{n}{25} \text{ J cm}^3$	mit $\text{As}_2\text{O}_3$ $7 \cdot 5 \text{ cm}^3$	mit $\text{As}_2\text{O}_3$ $1 \cdot 45 \text{ cm}^3$	mit $\text{As}_2\text{O}_3$ $0 \cdot 8 \text{ cm}^3 \frac{n}{25} \text{ J}$

Péchard's Gleichung 3:



würde verlangen, dass nach einer bestimmten Zeit der Wert  
 für das freie Jod Null erreicht; dies ist aber, wie oben gezeigt  
 wurde, nicht der Fall.

Vergleicht man das Verhältnis von freiem zum Gesamt-  
 Jod, wie es sich 5 Minuten nach der Einwirkung von Ozon

<sup>1</sup> Rammelsberg (Poggendorf's Annalen, 134, 535) gibt an, dass nach  
 Zusatz von überschüssigem Jodkalium

100 Theile  $\text{KJO}_4$  . . . . .  $13 \cdot 23\% \text{ J}$   
 und 100 Theile  $\text{NaJO}_4 + 3\text{aq}$  . . . . .  $11 \cdot 05$ , beziehungsweise  $11 \cdot 34\% \text{ J}$   
 ausscheiden.

auf Jodkaliumlösungen nach meinen Versuchen ergibt, mit den von Péchard und auch den von mir bei der Einwirkung von Jodkalium auf neutrale Perjodatlösung erhaltenen (1:12 und 1:10), so ersieht man, dass die durch das Ozon abgeschiedenen Jodmengen doppelt bis  $2\frac{1}{2}$  mal so groß sind als jene. Daraus erfolgt aber, dass ein Theil des Jodes seine Entstehung einem anderen Vorgange, als der Einwirkung des Kaliumjodides auf das Perjodat verdanken muss.

---

Schon v. Babo hatte angenommen, dass bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung neben Jod und Jodat auch Kaliumsuperoxyd entstehe.

Brunck<sup>1</sup> glaubt diese Ansicht dadurch bewiesen zu haben, dass die bei der Einwirkung genannter Stoffe entstehende Flüssigkeit, auch nach der Destillation, durch welche Jod und Wasserstoffsuperoxyd entfernt wurden, dieselbe allmähliche Jodausscheidung zeigt wie vor derselben.<sup>2</sup> Doch gelang es ihm nicht, im Destillate Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.

Dieses Nachblauen kann aber auch beobachtet werden, wenn man mit Kaliumbijodat den Titer einer Jodlösung bestimmt. Wird die Titration 5 Minuten nach dem Zusammenbringen der Jodat- und Jodidlösung mit HCl vorgenommen, so erscheint die Flüssigkeit (auch im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt) nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde wieder blau und erfordert noch einige  $\frac{1}{10}$   $cm^3$  Thiosulfatlösung zur Entfärbung, eventuell kann sich der Vorgang wiederholen. Findet die Titration dagegen erst nach  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden statt, so tritt eine Färbung auch nach mehrstündigem Stehen nicht wieder auf.

»Die Ursache dieser Erscheinung ist die, dass die Oxydation des Jodwasserstoffes durch die Jodsäure ein mit der Zeit regelmäßig fortschreitender Vorgang ist, dessen Verlauf von der Concentration der angewendeten Lösung, der Größe des Überschusses an Jodwasserstoffsäure und der Menge und Avidität der zugesetzten anderen Säuren abhängig ist.«<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Z. für anorg. Chemie, 10, 222.

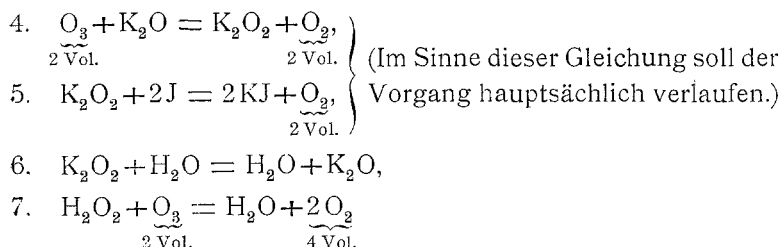
<sup>2</sup> Er säuert nur mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an.

<sup>3</sup> Burchard, Z. für physik. Chemie, 2, 826.



Später hat Brunck gefunden, dass sich die durch eine neutrale Jodkaliumlösung angezeigte Ozonmenge 50 bis 60% kleiner stellt als die durch Jodwasserstoffsäure (beziehungsweise ein Gemisch von Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure) angezeigte. Er sucht dies durch die Einwirkung von Kaliumsuperoxyd auf Jod und von Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd zu erklären.

In den schon Seite 955 angeführten Gleichungen



erscheinen rechts 2 Volum Ozon und links 4 Volum Sauerstoff.

Da gegen 50% des Ozons auf diese Weise in Sauerstoff umgewandelt werden sollen, so müsste die Zunahme etwa 20% des Ozonvolums betragen. Aus den Untersuchungen von Babo und Claus<sup>1</sup> geht aber hervor, dass dies nicht der Fall sein kann, da die bei der Ozonisation bestimmten Sauerstoffmengen eintretende Contraction sehr gut übereinstimmt mit dem Sauerstoffvolum, das aus den durch Titration erhaltenen Jodmengen berechnet wird, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

1	2	3	1	2	3
Sauerstoffvolum	Contraction	O-Volum berechnet aus dem J	Sauerstoffvolum	Contraction	O-Volum berechnet aus dem J
170·8	4·03	4 06	174·5	4·7	4 47
178·6	2·44	2·6	176·1	1·22	1·23
172·7	5·4	5·49	176·9	4·7	4·66
172·9	3·5	3·8	174·0	10	9·998
174·4	2·74	3·1	—	—	—

<sup>1</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. II, 297.

Zu demselben Resultate kam auch Soret,<sup>1</sup> dessen Bestimmungen die aus obigen Versuchen gezogenen Schlüsse zwar direct bestätigen, aber weniger einwurfsfrei ausgeführt wurden, wie die der oben erwähnten Chemiker.<sup>2</sup>

Wenn sich demnach Differenzen in der Einwirkung des Ozons auf neutrale, beziehungsweise saure Kaliumjodidlösungen zeigen, so müssen dieselben jedenfalls einen anderen Grund, als in der Bildung des Kaliumsuperoxydes haben, denn die Entstehung dieses Körpers ist bei der genannten Reaction ebensowenig bewiesen, als die des Wasserstoffsuperoxydes. Nach Andrews und Tait<sup>2</sup> ist übrigens die Menge des durch Ozon, aus neutralen wie schwach angesäuerten Jodkaliumlösungen, ausgeschiedenen Jodes gleich. Kürzlich hat Ladenburg<sup>3</sup> gezeigt, dass die Zahlen für den Ozongehalt von Sauerstoff, welche er durch Wägung ermittelte, viel besser mit jenen übereinstimmten, die er durch Titrierung erhielt, wenn die Absorption des Ozons in neutralen Jodkaliumlösungen erfolgte, als wenn diese in saurer Lösung vor sich gieng.

Die Nebel, welche unter gewissen Bedingungen beim Einwirken von Ozon auf Jodkalium, Schwefeldioxyd, Ammonverbindungen, Alkalisulfiden etc. auftreten, wurden früher als durch das Zusammentreffen von Antozon mit Wasserdampf hervorgebracht angesehen. Das Antozon dachte man sich neben dem Ozon vorhanden und erst nach dessen Wegnahme zum Vorschein kommend.

Später, als man von der Annahme der Existenz des Antozons abgekommen war, wurde angenommen, dass diese Nebelbildung durch Wasserstoffsuperoxyd veranlasst werde, da diese Nebel Jodkaliumstärke blau färbten.

C. Engler und W. Wild<sup>4</sup> haben gezeigt, dass diese Nebel kein Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Beim Einleiten solcher aus Jodkalium und Ozon erhaltener Nebel in Silbernitrat erhielten sie einen weißen Niederschlag, und auf Grund dieser

---

Annalen der Chemie und Pharmacie, 130, 95

Poggendorf's Annalen, 112, 263.

Ber. der deutschen chem. Ges., 34, 1184 (1901).

Ebenda, 29, 1929 (1896).

und anderer Reactionen fassen sie diese Nebel als durch Jodsäureanhydrid hervorgerufen auf.

Quantitativ ist die Zusammensetzung desselben jedoch nicht ermittelt worden.

Dass das Jodpentoxyd nicht allein die Ursache der Nebelbildung ist, darauf deutet folgender Versuch hin:

Durch eine  $2\cdot5\%$  Jodkaliumlösung wurde in einem sehr raschen Strom Ozon durchgeleitet, wobei sich sehr starke Nebel bildeten.

$10\text{ cm}^3$  dieser Lösung, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, enthielten  $1\cdot3\text{ cm}^3 \text{ n}/_{25}\text{ J}$ .

$10\text{ cm}^3$  ergaben einen Gesamt-Jodgehalt von  $9\cdot5\text{ cm}^3 \text{ n}/_{25}\text{ J}$ .

$10\text{ cm}^3$ , mit Kaliumarsenit titriert, ergaben  $1\cdot47\text{ cm}^3 \text{ n}/_{25}\text{ J}$  ( $\text{J} + x$ ).

Daraus folgt:

$$1. \text{ Freies J} = 1\cdot3, \quad x = 0\cdot17, \quad \text{Gesamtes J} = 9\cdot5. \quad (1:7\cdot3).$$

In einem anderen Versuche, bei welchem das Gas mit mäßiger Geschwindigkeit die  $2\cdot5\%$  Lösung passierte, so dass keine Nebel auftraten, ergab sich:

$$2. \text{ Freies J} = 2\cdot66, \quad x = 1\cdot74, \quad \text{Gesamtes J} = 17\cdot5. \quad (1:6\cdot58).$$

$x$  ist im Versuche 2 zehnmal so groß als im Versuche 1, während die Menge freien Jodes sich nur verdoppelt, die des Gesamt-Jodes nur um das 1·84fache vergrößert hat.

Es scheint demnach, als ob bei Anwendung eines sehr raschen Gasstromes die Substanz  $x$  mitfortgerissen und die Nebelbildung bewerkstelligen würde. Da  $x$  auf arsenigsäures Alkali einwirkt, so kann es nicht Jodsäureanhydrid, beziehungsweise nicht dieses allein sein, sondern muss ein anderes Jodoxyd sein oder neben ersterem ein solches noch enthalten.

---

Unter den von mir gewählten Bedingungen wird eine concentrirte Jodkaliumlösung durch das Ozon in der Weise oxydiert, dass sich 5 Minuten nach der Einwirkung in der Reactionsflüssigkeit freies Jod, Kaliumhydroxyd, Kaliumhypo-

jodit, Kaliumjodat und Kaliumperjodat vorfinden. Die Gegenwart der letztgenannten Verbindung ist zum erstenmale in unumstößlicher Weise dargethan worden. Durch die Einwirkung einzelner dieser Verbindungen aufeinander verschwindet nach längerer Zeit das Hypojodit vollständig, das Perjodat zum größten Theil, während verhältnismäßig größere Mengen von Jod neben Kaliumhydroxyd erhalten bleiben und die Menge des Jodates beträchtlich zunimmt.

Beim Einleiten von Ozon in eine Jodkaliumlösung sind die Bedingungen für die Bildung des Perjodates günstiger, für die Bildung des Hypojodites aber ungünstiger als bei meiner Versuchsanordnung, es werden daher die Reactionsproducte dieselben, ihre Mengenverhältnisse voraussichtlich verschieden sein. Weder Kaliumsuperoxyd noch Wasserstoffsuperoxyd sind bis jetzt unter den Reactionsproducten wirklich nachgewiesen worden, und es sind daher auch keine zwingenden Gründe vorhanden, ihre Entstehung anzunehmen. Die bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd.

### Ozon und Bromkaliumlösungen.

Da das Bromkalium viel weniger leicht oxydierbar ist als das Jodkalium, so war es von Interesse, sein Verhalten gegen Ozon kennen zu lernen.

Leitet man Ozon im langsamen Strome durch eine fünfprocentige Bromkaliumlösung, so entweicht es anfänglich unverändert (die austretenden Gasblasen zeigten den Ozongeruch), bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelb und es tritt ein schwacher Bromgeruch auf.

Die Analyse der Lösungen wurde, mit den in diesem Falle gebotenen Abänderungen, in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt.

Da Maßregeln gegen den Verlust an Brom (oder flüchtigen Bromoxyden) nicht getroffen worden waren, so wird sich bei weiteren Versuchen das Ergebnis voraussichtlich etwas verändern, aber es kann immerhin aus den erhaltenen Resultaten schon ein Schluss auf die Umsetzung zwischen Ozon und Kaliumbromid gezogen werden.

Berechnet für 100  $cm^3$  Flüssigkeit in  $\frac{n}{25}$  J  $cm^3$ :

	•Dauer des Durchleitens von $O_3$	Freies Br	Br+BrO <sub>x</sub>	Ges. Br
1	15 <sup>m</sup>	5·8	23·3	25·9
2	30 <sup>m</sup>	3·8	45	57·4

Die Lösungen zeigten in beiden Fällen das Verhalten einer freies Brom enthaltenden Hypobromitlösung, und sie enthielten demnach in 100 Theilen, ausgedrückt in  $cm^3 \frac{n}{25}$  Jodlösung:

	Freies Brom	Hypobromit	Bromat
1.	5·8	17·5	2·6
2.	3·8	41·2	12·4

Man kann daher annehmen, dass die Wirkung des Ozons auf Bromkalium wesentlich darin besteht, dieses zu Hypobromit zu oxydieren, gleichzeitig bildet sich freies Brom in geringer Menge. Das vorhandene Bromat dürfte zum Theil direct gebildet werden, zum Theil auch aus dem Hypobromite stammen.

Die Reaction soll später in ähnlicher Weise untersucht werden, wie dies beim Jodkalium geschehen ist.