

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 14.

Zur Titerstellung in der Jodometrie.

Von Hugo Ditz und B. M. Margosches.

Für die Titerstellung der in der Jodometrie zur Verwendung kommenden Natriumthiosulfatlösung sind bekanntlich eine Reihe von Substanzen wie Jod, Alkalichromate, Kaliumpermanganat, Alkalijodate, -bromate, Jodsäure etc. als Urtitersubstanzen in Vorschlag gebracht worden.

Es sind dies zum größten Teil Oxydationsmittel, welche bei Gegenwart von Säuren befähigt sind, Jodionen nach quantitativ verlaufenden Prozessen in elementares Jod überzuführen, welch letzteres in wässriger, überschüssiges Jodid enthaltender Lösung mittelst Thiosulfatlösung gemessen wird.

Da wir im folgenden eine zwar schon von anderer Seite vorgeschlagene, aber bisher aus später zu erörternden Gründen nicht zur Einführung gelangte Substanz als Titersubstanz in Vorschlag bringen möchten, so wollen wir einleitend die wichtigsten der bisher für den erwähnten Zweck empfohlenen Urtitersubstanzen kurz in Besprechung ziehen.

Das von Zulkowski¹⁾ empfohlene Kalumbichromat ($K_2Cr_2O_7$) ist sehr leicht rein zu erhalten, zeigt aber nach J. Wagner²⁾, einen etwas zu hohen Wirkungswert. Dieser Umstand ist nach demselben Autor auf eine durch die katalytische Wirkung des Salzes verursachte Oxydation von Jodwasserstoffsaure durch die Luft zurückzuführen. Nach Casselmann³⁾ und Zulkowski (l. c.) verläuft die Umsetzung zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff nur in konzentrierteren Lösungen quantitativ. Ein als Urtitersubstanz für jodometrische Zwecke brauchbares Kalumbichromat darf nach Wagner (l. c.) beim Umkristallisieren seinen Wirkungswert nicht ändern; die zur Verwendung kommende Substanz soll bei 100° getrocknet werden, Schmelzen ist überflüssig und nicht ratsam.

¹⁾ Zulkowski. Journ. f. prakt. Chemie **103**, 362 (1868).

²⁾ Dr. Julius Wagner. Maßanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig 1898. Vgl. Derselbe, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 427 (1899) und Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 951.

³⁾ Casselmann. Annalen f. Chemie und Pharm. **96**, 129.

⁴⁾ L. Crismer. Ber. d. D. Chem. Ges. **17**, 642 (1884).

Das nach L. Crismer⁴⁾ anwendbare Kaliumchromat (K_2CrO_4) läßt sich schwieriger vollständig reinigen als das Bichromat. Wagner (l. c.) stellte fest, daß eine sehr wesentliche Verunreinigung des Monochromats, das Kaliumsulfat, durch Umkristallisieren überhaupt nicht entfernt werden kann, weil es mit dem Chromat ein isomorphes Gemisch bildet und wegen der geringen Löslichkeitsdifferenz des Chromats bei 10° und Siedetemperatur aus der vollständig gesättigten Lösung kaum 25 Proz. des Salzes beim Abkühlen wieder ausfallen.

Das Kalumbijodat (KHJ_2O_6) wurde zuerst von Than⁵⁾ als Urmaß zur Prüfung des Kalumbichromats, Jods, Natriumthiosulfats und Permanganats empfohlen. Während Meineke⁶⁾ sehr zufriedenstellende Resultate mit dem Kalumbijodat erhielt, konstatierte Wagner (l. c.), daß man sich auf käufliches Bijodat nicht verlassen darf, daß aber seine Darstellung aus Jodsäure und Kaliumjodat nicht besondere Sorgfalt erfordert. Es darf beim Umkristallisieren für sich oder unter Zusatz von 2 Proz. Jodsäure seinen Wirkungswert nicht ändern. Das Trocknen des Präparates soll im Vakuum über Schwefelsäure vorgenommen werden.

Von den neutralen Alkalijodaten (KJ_3 und $NaJ_3 \cdot H_2O$) ist das Kaliumjodat von Gröger⁷⁾ im Jahre 1890 als Urmaß für die Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie in Vorschlag gebracht worden.

Nach unseren Erfahrungen sind die käuflichen Präparate von Kaliumjodat nicht immer von genügender Reinheit. So enthielten von einer renommierten Firma bezogene Präparate (purum bez. purissimum, neutrale pro analysi) Jodid resp. freie Säure.

Die Anwendung des Kaliumjodats für die Titerstellung wird speziell von C. Friedheim⁸⁾ empfohlen, die des Natriumjodats ist nach Wagner (l. c.) weniger empfehlenswert.

Wagner (l. c.) hat auch das Kalium- und Natriumbromat ($KBrO_3$ und $NaBrO_3$) in Untersuchung gezogen. Kaliumbromat läßt

⁵⁾ Than. Mathem. naturwiss. Ber. aus Ungarn **7**, 295 (1877).

⁶⁾ Meineke. Chem.-Ztg. **19**, 2 (1895).

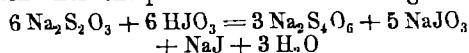
⁷⁾ Gröger. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 385.

⁸⁾ C. Friedheim. Leitfaden für die quantitative chemische Analyse. Berlin, 1897.

sich durch wiederholtes Umkristallisieren leicht reinigen; die mit dem zuerst von Kratschmer⁹⁾ empfohlenen Natriumbromat erhaltenen Resultate machen seine Anwendung nicht empfehlenswert.

Permanganatlösungen von bestimmtem Wirkungswert wurden von Volhard¹⁰⁾ zur jodometrischen Titerstellung verwendet. Naturgemäß ist hierbei die Genauigkeit des Titers abhängig von der zur Bestimmung des Wirkungswertes der Permanganatlösung verwendeten Titorsubstanz.

Riegler¹¹⁾ empfahl Jodsäure (HJO_3), die nach ihm im reinen Zustande zu erhalten ist, als Titorsubstanz. Die Reaktion soll nach ihm entsprechend der Gleichung:



verlaufen; nach der vollständigen Oxydation des Thiosulfats soll also der erste überschüssige Tropfen an Jodsäure mit dem Natriumjodid in Reaktion treten. Im Gegensatz hierzu konstatierte C. F. Walker¹²⁾ einmal, daß die gewöhnliche „chemisch reine“ Jodsäure renommierter Firmen mehr als die theoretische Menge Jod enthält, und daß andererseits auch durch Umkristallisieren gereinigte Produkte in ihrer Reaktion mit Thiosulfat so von Zeit, Konzentration und Masse abhängig sind, daß ihre direkte Anwendung zu Titrationszwecken ausgeschlossen erscheint.

Auch das Jod als solches wird manchmal als Urmaß für die Titerstellung des Natriumthiosulfates verwendet. Zu diesem Behufe muß das im Handel meist durch Chlor, Brom, Wasser, seltener auch durch Cyan, stark unreinigt vorkommende Jod durch Verreiben mit Kaliumjodid und darauffolgende wiederholte Sublimation gereinigt werden¹³⁾.

Eine Substanz, welche wohl bisher nur in den seltensten Fällen als Titorsubstanz in der Jodometrie angewendet worden ist, ist das Kaliumchlorat (KClO_3). Sie wird in der schon erwähnten Studie von J. Wagner und in der vor kurzem erschienenen Zusammenfassung von L. Vanino und E. Seitter¹⁴⁾

⁹⁾ Kratschmer. Archiv f. Pharm. [3] **18**, 321 (1881).

¹⁰⁾ Volhard. Annalen der Chemie u. Pharm. **198**, 333 (1879).

¹¹⁾ Riegler. Zeitschr. f. anal. Chemie **35**, 305 (1896).

¹²⁾ C. F. Walker. Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 99 (1889).

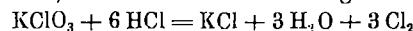
¹³⁾ Vgl. Meineke, Chem.-Ztg. **19**, 2 (1895); Treadwell, kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Leipzig und Wien 1902/03, Bd. II S. 447 etc. Über die Anwendung des Natriumthiosulfates selbst, als Urmaß für die Jodometrie, vgl. Meineke. Chem. Ztg. **18**, 33 (1894).

¹⁴⁾ L. Vanino und E. Seitter. Zeitschr. f. anal. Chemie **41**, 141 (1902).

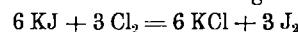
betitelt „die Maßflüssigkeiten und Urtitorsubstanzen in der Literatur“ nicht erwähnt.

Eine diesbezügliche Angabe findet sich in C. Friedheims „Leitfaden für die quantitative chemische Analyse“ (Berlin 1897, Seite 101).

Friedheim sagt folgendes: „Auch der Sauerstoff der Chlorsäure läßt sich zur Freimachung des Jods aus Jodwasserstoffsäure benutzen. Dazu kann man jedoch nicht, wie in den obigen Fällen [dies sind bei Anwendung von KJO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$] Kaliumchlorat und ein Jodid in wässriger Lösung mit einer Säure zerlegen, man muß vielmehr das erstere in einem besonderen Apparat mit starker Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das nach der Gleichung:



entwickelte Chlor in Kaliumjodidlösung einleiten und das hierbei wie folgt:



freiwerdende Jod mit Thiosulfat titrieren“. Es wird dann weiter der zur Zersetzung des Chlorats verwendete Destillationsapparat sowie die bekannte Ausführung des Verfahrens (Bunsensche Destillationsverfahren) des näheren beschrieben.

Zum Schlusse ist dann als Fußnote folgende „Anmerkung“ angegeben:

„Bei der Zersetzung des Chlorats entweichen besonders dann, wenn dieselbe im zerstreuten Tageslichte vorgenommen wird, leicht geringe Mengen von Sauerstoffverbindungen des Chlors. Infolgedessen wird der Titer des Thiosulfats etwas zu hoch gefunden. Nichtsdestoweniger ist die Methode sehr instruktiv und in den meisten Fällen hinreichend genau. Die genaueste und bequemste Methode der Titerstellung ist jedoch diejenige mit Kaliumjodat“.

Auf den Fehler, welcher bei der Zersetzung des Chlorats nach dem Destillationsverfahren resultiert, weist auch schon Finkener¹⁵⁾ hin. Im Gegensatz zu den Angaben Finkeners erhielten G. Topf¹⁶⁾ und Mc. Gowan¹⁷⁾ bei sorgfältiger Einhaltung von ihnen näher angegebener Vorschriften gute Resultate. In Übereinstimmung mit Finkener und Friedheim bemerkte dagegen Wohlwill¹⁸⁾, daß die Destillationsmethode zur Bestimmung des Chlorats nicht ganz quantitativ verläuft.

¹⁵⁾ Finkener. Rose-Finkeners Handb. der Analyt. Chemie 1867/71. 6. Aufl. Bd. II S. 612.

¹⁶⁾ G. Topf. Zeitschr. f. anal. Chemie **26**, 295 (1887).

¹⁷⁾ Mc. Gowan. Journ. chem. soc. 1892, 82; conf. Ref. Chem.-Ztg. **15**, 1887 (1892).

¹⁸⁾ Wohlwill. Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 63 (1898).

Nach Lunge¹⁹⁾ ist die Anwendung der Bunsenschen Destillationsmethode zur Bestimmung des Chlorats nicht ratsam, da dieselbe nur bei peinlicher Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln und Anstellung von Parallelversuchen richtige Resultate liefert²⁰⁾.

Die Destillation des Chlorats mittelst Salzsäure und die Bestimmung des in einer mit Kaliumjodid beschickten Vorlage Jod abscheidenden Chlors erfolgt also nach Angaben verschiedener Autoren nicht ganz quantitativ, beziehungsweise gibt nach anderen nur bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln befriedigende Resultate.

Die an eine brauchbare Urtitersubstanz zu stellenden Ansprüche sind nun neben der Bedingung, daß der bei der Verwendung derselben stattfindende chemische Vorgang ein praktisch genommen vollständig quantitativer sei, in der Hauptsache die, daß die betreffende Substanz verhältnismäßig leicht vollständig rein hergestellt werden kann bez. im Handel in genügender Reinheit erhältlich ist und ohne stattfindende Veränderung (Zersetzung, Oxydation, Wasseranziehung, -abgabe etc.) oder längere Zeit hindurch aufbewahrt werden kann.

Diesen letzteren Bedingungen entspricht nun in hohem Maße das Kaliumchlorat. Denn wie bekannt, wird dasselbe in der Technik schon in sehr großer Reinheit erhalten. Nach Jurisch²¹⁾ enthält das technisch reine, gemahlene Chlorat: 99,82 Proz. $KClO_3$, 0,03 Proz. $CaCl_2$ und 0,15 Proz. H_2O . Wenn man daher dieses technisch reine Kaliumchlorat von den noch anhaftenden Spuren von Feuchtigkeit befreit, so erhält man schon ein Produkt mit einem Gehalte von ca. 99,98 Proz. $KClO_3$, das also nur ca. 0,02 Proz. $CaCl_2$ enthält. Für die meisten Zwecke

¹⁹⁾ Lunge. Lunge-Böckmanns chemisch-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1899, Bd. I, S. 440.

²⁰⁾ Bezuglich der Ursachen des Chlorverlustes bei der Destillationsmethode, wollen wir der Vollständigkeit halber noch erwähnen: daß Bugarszky [Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 387 (1895)] gelegentlich einer anderen Arbeit bemerkt, daß bei den unter gleichen Umständen vorgenommenen Destillation von Jodat bei Gegenwart von Bromid und Salzsäure das fehlende Brom im Destillat darauf zurückzuführen sein könnte, daß Brom mit dem vorhandenen Wasserdampf unter Rückbildung von Bromwasserstoffsäure in Reaktion tritt, was ja möglicherweise auch in diesem Falle durch Wechselwirkung von Chlor und Wasserdampf unter gewissen Umständen zu geringen Chlorverlusten führen könnte. Wohlwill (l. c.) erklärt das vorhandene Chlordefizit durch die Möglichkeit der Bildung von Perchlorsäure aus Chlorsäure.

²¹⁾ Jurisch, G. Lungen Soda-industrie, 2. Aufl. 1896, Bd. III, S. 474.

könnte also schon ein derartiges technisch reines Kaliumchlorat infolge seiner hohen Reinheit als Urtitersubstanz verwendbar sein. Daß es auch unschwer gelingen dürfte, aus dem technisch reinen Kaliumchlorat durch Entfernen der geringen Verunreinigungen ein noch reineres Präparat zu erhalten, ist selbstverständlich.

Das Kaliumchlorat, eine sehr beständige, an der Luft unverändert bleibende, nicht hygrokopische Substanz, entspricht also auch diesbezüglich den gestellten Anforderungen. Es erübrigt also nur den Reaktionsverlauf zwischen Kaliumchlorat und den Halogeniden zu einem quantitativen zu gestalten, sowie die immerhin etwas unbequeme Destillationsmethode zu vermeiden, damit sämtliche Grundbedingungen für die Anwendung dieses Salzes als Urtitersubstanz erfüllt sind.

Wie nun H. Ditz und H. Knöpfelmacher²²⁾ bereits vor längerer Zeit festgestellt hatten, ist es möglich, Kaliumchlorat in wässriger Lösung unter bestimmten Umständen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu reduzieren, wobei die dem vorhandenen Chlorat entsprechende Menge Jod quantitativ zur Abscheidung gelangt. Das dabei eingeschlagene Verfahren wurde ursprünglich zur Untersuchung von Hypochlorit-Chloratgemischen empfohlen.

Es beruht darauf, daß Kaliumchlorat in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumbromid durch konzentrierte Salzsäure in bestimmtem Überschuß quantitativ zersetzt wird. Das ausgeschiedene Brom macht aus, nach entsprechender Verdünnung, zugesetztem Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod frei, welche, wie üblich, mit Thiosulfatlösung bestimmt wird.

Durch eine später angestellte Untersuchung des Reaktionsverlaufes wurde das Verfahren noch bedeutend vereinfacht und von H. Ditz²³⁾ zur Bestimmung des Chlorates in den elektrolytischen Bleichlaugen und in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats empfohlen.

Der für die Ausführung des Verfahrens anzuwendende Apparat (Fig. 1), der auch für die Ausführung der Titerstellung mittelst Kaliumchlorat in Anwendung kommt, besteht nach umstehender Skizze aus einer ca. 1 $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Glasflasche, der ein Glasauflatz sowohl als ein eingeschliffener Glasstöpsel angepaßt ist. Ersterer besteht aus einem hohlen Glasstöpsel, durch welchen ein mit seinem Rohre einiger Zentimeter in die Flasche

²²⁾ H. Ditz und H. Knöpfelmacher. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1899, 1195 und 1217.

²³⁾ H. Ditz. Chem.-Ztg. 25, 727 (1901).

ragender Tropftrichter geht und an welchen seitlich ein Absorptionsgefäß angeschmolzen ist. Der Tropftrichter hat einen Fassungsraum von ca. 300 ccm, das durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbare Absorptionsgefäß einen solchen von 20 ccm.

Das für die Bestimmung des Chlorats in den oben angegebenen Fällen geübte Verfahren,

dessen quantitativer Verlauf durch die früher angestellten Untersuchungen — vgl. diesbezüglich auch H. Ditz und B. M. Margosches²⁴⁾ — festgestellt war, haben wir nun auch zur Titerbestimmung von Thiosulfatlösung oft angewendet und beim Vergleich mit den bei Anwendung der üblichen Urtitersubstanzen erhaltenen Werten recht befriedigende Resultate erhalten.

Die Durchführung des Verfahrens für die Titerstellung von ca. $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösungen erfolgt in folgender Weise: Ca. 2 g Kaliumchlorat werden in 500 ccm Wasser gelöst; 25 ccm der Lösung entsprechend ungefähr 0,1 g KClO_3 werden mit 10 ccm einer 10-proz. Kaliumbromidlösung in die Flasche des Apparates und nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit 5-proz. Kaliumjodidlösung beschickt worden war, ca. 50 ccm konz. Salzsäure durch den Tropftrichter zufüßen gelassen. Das Absorptionsgefäß wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertes Wasser²⁵⁾ und hierauf ca. 20 ccm der 5-proz. Kaliumjodidlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, erstes nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mittelst der auf ihren Wirkungswert zu prüfenden ca. $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung in üblicher Weise titriert. Beträgt die Menge des in 25 ccm der Kaliumchloratlösung enthaltenen KClO_3 k g und werden n ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung verbraucht,

²⁴⁾ H. Ditz und B. M. Margosches. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1901, 1082.

²⁵⁾ Die Verdünnung vor dem Zusatz des Kaliumjodids ist notwendig, um die bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumjodidlösung geringe Jodabscheidung, sowie auch die Einwirkung der konz. Säure auf die Thiosulfatlösung während der folgenden Titration zu verhindern.

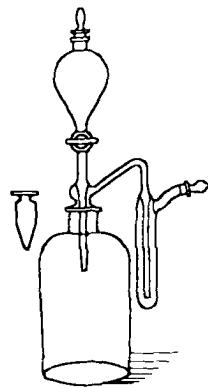


Fig. 1.

so findet man die Menge Jod in Grammen (X), welche einem Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung entspricht, nach der Gleichung:

$$X = \frac{k \cdot 761,10}{n \cdot 122,60} = \frac{k}{n} \cdot 6,208.$$

Die Titerstellung nach diesem Verfahren ist in sehr kurzer Zeit ausführbar. Wird die hergestellte ca. $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung speziell für die Bestimmung des Chlorats in elektrolytischen Bleichlaugen oder in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorates nach dem von Ditz (l. c.) angegebenen Verfahren verwendet, so empfiehlt sich die Anwendung des Kaliumchlorats als Urtitersubstanz von selbst, da ja dann etwaige Fehler bei der Titerstellung der Thiosulfatlösung mittelst anderer Urtitersubstanzen, in Wegfall kommen. Für diese Zwecke dürfte es sogar genügen, ein technisch reines Kaliumchlorat als Urtitersubstanz zu verwenden.

Auch in Fällen, wo die hergestellte Thiosulfatlösung für anderweitige jodometrische Zwecke Verwendung finden soll, dürfte sich aber die Anwendung des Kaliumchlorats empfehlen.

Zwar ist die Titerstellung bei Anwendung von Kaliumjodat oder Kaliumbichromat z. B. etwas rascher auszuführen und erfordert auch keinen besonderen Apparat. Berücksichtigt man aber, daß einige der üblichen Urtitersubstanzen nicht immer absolut rein im Handel erhältlich sind, wie auch Wagner (l. c.) angibt, und welche Erfahrung auch wir wiederholt machten, und die Reindarstellung derselben oft viel Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte der geringe Mehraufwand an Zeit kaum in Betracht kommen. Es braucht ja bei richtig hergestellter Thiosulfatlösung die Überprüfung des einmal ermittelten Wirkungswertes nur selten vorgenommen zu werden, da die Lösung, wie bekannt, durch viele Wochen unverändert haltbar ist²⁶⁾. In letzter Linie käme vielleicht auch die Wohlfeilheit des Kaliumchlorats im Vergleich zu den anderen Urtitersubstanzen in Betracht.

Wir haben wiederholt bei Verwendung von ca. $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösungen bei verschiedenen jodometrischen Untersuchungen die Titerstellung sowohl mit chemisch reinem Kaliumchlorat (welches bei der qualitativen Prüfung sich frei von Chlorid erwies und durch Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure von eventuell anhaftenden Spuren von Feuchtigkeit befreit wurde) als auch mit

²⁶⁾ Treadwell. Lunge-Böckmanns chemisch-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1899. Bd. I, S. 113; vgl. auch Derselbe. Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie. Leipzig und Wien 1902/03. Bd. II, S. 450.

anderen chemisch reinen Urtitersubstanzen, wie Kaliumjodat, Kaliumbijodat, Kaliumbromat, Natriumbromat etc. bestimmt und konnten eine befriedigende Übereinstimmung in den erhaltenen Zahlen konstatieren.

Einige wenige dieser bei der vergleichenden Untersuchung erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle angegeben, wobei die angegebenen Zahlen (g Jod pro ccm Thiosulfatlösung) als Durchschnittswerte aus zu mindest drei durchgeföhrten Bestimmungen erhalten wurden.

Angewandte Urtiter-substanz	Thiosulfatlösung I 1 ccm entspr. g J.	Thiosulfatlösung II 1 ccm entspr. g J.	Thiosulfatlösung III 1 ccm entspr. g J.
$KClO_3$	0,014151	0,011576	0,012521
$KBrO_3$	—	0,011569	0,012501
KJ_3	0,014140	0,011573	—
$NaBrO_3$	—	0,011596	—
KHJ_3O_6	0,014110	—	—

Trotz der befriedigenden Übereinstimmung obiger Zahlen, wäre eine vergleichende Untersuchung unter genauer Berücksichtigung aller jener Momente, wie sie J. Wagner in seinen „Maßanalytischen Studien“ für die von ihm untersuchten Substanzen hervorhebt, immerhin noch von Interesse.

Bezüglich des Reaktionsverlaufes bei der Reduktion des Chlorats auf die angegebene Weise möchten wir noch folgendes bemerken²⁷⁾: Wird eine wässrige Kaliumchloratlösung bei Gegenwart von Kaliumjodid oder Kaliumbromid mit verdünnter Salzsäure auch im großen Überschusse versetzt, so erfolgt anfangs gar keine und auch nach längerer Zeit nur eine ganz schwache Ausscheidung von elementarem Jod bez. Brom. Chlorate verhalten sich demnach wesentlich verschieden wie Jodate und Bromate. Denn die Reduktion von Jodat in wässriger Lösung tritt bei Anwesenheit von Jodid schon durch ganz geringe Säuremengen ein und die Reaktion verläuft bei Anwesenheit der theoretischen Säuremenge in sehr kurzer Zeit quantitativ. Bromate erfordern zwar bei der Reduktion durch Jod- bez. Bromionen einen gewissen Überschuß an Wasserstoffionen, doch ist der Reaktionsverlauf auch bei Anwendung einer ziemlich verdünnten Salzsäure schon nach kurzer Zeit quantitativ. Chlorate werden hingegen bei Gegenwart von Jodid oder Bromid auch bei Vorhandensein eines großen Überschusses an verdünnter Säure selbst nach sehr langer Zeit nicht quantitativ

²⁷⁾ Vgl. H. Ditz und B. M. Margosches. Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats, auf die Halogenide. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1901, 1082.

reduziert. Erst bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure im Überschusse erfolgt die Reduktion mit rasch steigender Geschwindigkeit und ist bei relativ sehr großem Überschusse an konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon nach sehr kurzer Zeit eine quantitative. Wie wir dies schon in der zitierten Arbeit angegeben haben²⁸⁾, ist bei der Einwirkung von Jodat und Bromat auf die Halogenide neben der Jonisierungstendenz der Halogene die Wasserstoffionenkonzentration von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, während bei der Reduktion des Chlorats die Massenwirkung der zugesetzten konzentrierten Salzsäure noch in anderer Weise die Reaktion beeinflußt. Während Jodat- und Bromationen bei Gegenwart von Halogenionen und Wasserstoffionen, je nach der Konzentration der letzteren, verschieden rasch und vollständig reduziert werden, wird das Ion ClO_3^- unter gleichen Umständen überhaupt nicht reduziert. Erst bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure, welche nach unserer Annahme die Chlorsäure in ihrer Dissoziation stark zurückdrängt, tritt die Reduktion ein und verläuft bei großem Überschusse an konzentrierter Salzsäure, also im Falle die Chlorsäure zum großen Teile im undissoziierten Zustande vorhanden ist, momentan und vollständig. Es ist also nach unserer Annahme die undissozierte Chlorsäure, welche durch die Halogenide reduziert wird. Eine nähere Begründung dieser Ansicht an der Hand weiterer experimenteller Daten, sowie einige Folgerungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Reduktionsvorgange sollen an anderer Stelle erörtert werden.

Brünn. Chemisch-technol. Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule.

Über Chamottesteine, deren Eigenschaften und Schicksal im Zinkofen.

(Vierte Mitteilung über den Ton von St. Louis.)

Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

In einer meiner letzten Abhandlungen¹⁾ habe ich kurz der Zubereitung der Massen aus St. Louis-Ton Erwähnung getan und mitgeteilt, daß die zur Herstellung feuerfester Steine dienende Masse aus 40 Proz. Ton und 60 Proz. Magermittel zusammengesetzt wird. Aus der Masse stellt man die Steine von gewöhnlicher Form und Größe, wie man sie zu Dampfkesselfeuerungen u. s. w. gebraucht,

²⁸⁾ Dieselben. Ibid. 1901, Seite 1090, Fußnote 22.

¹⁾ Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 222.