

wordene Lösung wurde dann mit 5 ccm Nitritlösung und 10 ccm Salzsäure gemengt, und die Bestimmung des Jodid-Ions, ohne Verwendung von Arsentsrioxydlösung, in beschriebener Weise vorgenommen. Die endgültige Lösung des Jods in Tetrachlorkohlenstoff war genau von derselben Farbe, wie bei der Bestimmung des Gesamtjodgehaltes nach dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren. Es wurde auch dann nicht mehr Jod gefunden, wenn das Wasser nicht filtriert wurde.

Auch in dem Falle, wenn 1000 ccm Meerwasser mit 12,5 ccm n. Salzsäure und 50 ccm Chlorwasser versetzt, etwa 10 Minuten lang im Sieden gehalten wurden, konnte in der erkalteten Flüssigkeit, wenn die Bestimmung nach dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren ausgeführt wurde, keine Jodzunahme gefunden werden.

Es ergibt sich also: im untersuchten Meerwasser ist organisch gebundenes Jod in merkbarer Menge nicht enthalten.

Dies war auch zu erwarten, da beim Absterben der Algen usw. das in das Wasser zurückgelangende organisch gebundene Jod durch Jahrtausende hindurch der Mineralisierung doch nicht widerstehen kann. Das in organischer Bindung befindliche Jod, auch wenn man die im Meere lebenden Pflanzen und Tiere hinzunimmt, kann nur einen verschwindend kleinen Bruchteil des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers betragen, genau so, wie die an der Erdoberfläche lebenden Pflanzen und Tiere, z. B. vom vorhandenen Schwefel, nur einen sehr geringen Anteil in Anspruch nehmen und dieser nach dem Tode der Lebewesen in organischer Bindung nicht zur Anhäufung gelangt.

Daß das Meerwasser kein organisch gebundenes Jod enthält, konnte auch dadurch erwiesen werden, daß 1000 ccm, mit 10 g Natriumhydroxyd versetztes Wasser eine Stunde lang im Sieden gehalten wurden; es wurde dann die erkaltete Flüssigkeit auf 1000 ccm verdünnt, mit 7,0 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, und die Bestimmung des Jodid-Ions nach dem ersten Verfahren vorgenommen. Der Versuch zeigte, daß die Menge des Jodid-Ions nicht zugenommen hatte, was der Fall sein müßte, wenn das Wasser organisch gebundenes Jod enthält, da doch die heiße starke Natronlauge den Jod enthaltenden organischen Stoffen, wenigstens einen Teil ihres Jodes entzogen hätte.

Es soll auch hervorgehoben werden, daß mit dem beschriebenen Verfahren nicht die Gesamtmenge, sondern nur der größte Teil des Jods zur Anhäufung gelangt, und zwar bei den Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff etwa  $\frac{2}{3}$ , bei denen mit Schwefelkohlenstoff etwa  $\frac{9}{10}$ . Es mußte daher immer künstliches Meerwasser gemacht und damit peinlich genau so verfahren werden, wie bei der Prüfung des natürlichen Meerwassers, da die Bestimmung nur auf dieser Weise zu einem richtigen Ergebnis führt.

Es erübrigts sich noch, auf jenes Verfahren einzugehen, welches Verfasser zur Bestimmung des Judgehaltes der Mineralwässer angegeben hatte<sup>6)</sup>. Bei diesem Verfahren wird das Jod in schwachsaurer Lösung mit Chlorwasser zu Jodsäure oxydiert, dann der Überschuß des Chlors und gleichzeitig auch das aus dem Mineralwasser für gewöhnlich in Freiheit gesetzte Brom durch heftiges Kochen verjagt. Zuletzt wird in der erkalteten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure Jodkalium gelöst, und das zur Ausscheidung gelangte Jod, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, mit  $\frac{1}{100}$ - oder  $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung gemessen. Wie Versuche zeigten, ist dieses Verfahren zur unmittelbaren Bestimmung des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers unbrauchbar.

Daß dieses, bei etwas größeren Mengen Jod zu guten Ergebnissen führende Verfahren in der bisher beschriebenen Form (a. a. O.) zur unmittelbaren Bestimmung des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers gar nicht in Betracht kommen kann, läßt sich einfach dadurch zeigen, daß man zu 100 ccm nitritfreiem Wasser<sup>7)</sup> 0,005 mg Jod in Form von Jodsäure hinzufügt, in die Flüssigkeit reines Jodkalium, Säure und Stärkelösung gibt, dann die Flüssigkeit ins Dunkle stellt. Die Flüssigkeit bleibt, je nach der Menge (1,0—0,1 g) des hinzugefügten Kaliumjodids,

$\frac{1}{4}$  oder einige Stunden lang farblos, um sich erst dann ganz allmählich blau zu färben; in der hochverdünnten Lösung ist eben der Reaktionsverlauf ein äußerst langsamer.

Versucht man dennoch mit diesem Verfahren den Gesamtjodgehalt des Meerwassers zu bestimmen, so gelangt immerhin sofort etwas Jod zur Ausscheidung, und der Verbrauch an  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung beträgt auf 100 ccm Wasser bezogen etwa 0,05 ccm. Dieser Thiosulfatverbrauch ist aber durchaus nicht das Maß des vorhandenen Jods, sondern zeigt nur, daß trotz heftigen Kochens eben Spuren von Brom oder Chlor im gekochten Meerwasser zurückbleiben<sup>8)</sup>.

Man muß sich auch hüten, zu glauben, daß wenn man eine Meerwasserprobe mit Jodkalium, Säure und Stärkelösung versetzt, die allmählich eintretende Blaufärbung der Flüssigkeit Jodsäure anzeigt. Das Meerwasser enthält Nitrite, und die Reaktion wird eben durch diese verursacht.

Endergebnis der Untersuchungen. Im untersuchten Meerwasser vom spez. Gew. 1,0222 wurde in 1000 ccm gefunden:

Gesamtjod . . . . .	0,038 mg
Jodid-Ion. . . . .	0,008 „
Jodat-Ion . . . . .	0,041 „
Organisch gebundenes Jod . . . . .	0,000 „

Die Analyse hatte einen Chloridionengehalt von 16250 mg im Liter ergeben. Es kann also aus dem Chloridionengehalte eines Meerwassers anderer Stärke die Menge des Gesamtjods durch Teilen mit 428000 berechnet werden. Bezuglich des Jodid- und Jodationengehaltes gelten folgende Gleichungen:

$$J' : Cl' = 1 : 2,0 \cdot 10^6$$

$$JO_3' : Cl' = 1 : 4,0 \cdot 10^5$$

Das untersuchte, unweit des Ufers gesammelte Wasser ist nicht so gehaltreich wie das Wasser im freien Meere. Im Wasser der Adria, wenn es von normaler Stärke ist, befinden sich nämlich im Liter rund 21,9 g Chlor (R. Maucha). Das Gesamtjod und das Jod in verschiedener Bindungsform berechnet sich also im Liter Adria-Wasser von richtiger Stärke (spez. Gew. 1,0297):

Gesamtjod . . . . .	0,051 mg
Jodid-Ion. . . . .	0,011 „
Jodat-Ion . . . . .	0,055 „

Bei den beschriebenen, ziemlich mühsamen und sehr heiklen Untersuchungen war mit großem Fleiß Herr Franz Loeff behilflich, wofür ich ihm auch hier herzlich danke.

#### Zusammenfassung.

Als erwiesen betrachte ich, daß das Meerwasser in merklicher Menge organisch gebundenes Jod nicht enthält, sondern Jodid- und Jodat-Ion. Der Gesamtjodgehalt beträgt im Liter rund 0,05 mg. Während aber im Meerwasser an der Oberfläche, wo es der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, Jodat-Ion überwiegt, dürfte in großen Tiefen, ohne eine merkliche Änderung des Gesamtjodgehaltes das Verhältnis zwischen Jodat- und Jodid-Ion zugunsten des letzteren verschoben sein.

[A. 47.]

#### Neue Gaspipetten.

Die Pipette, Fig. 1, ist für den Orsatapparat bestimmt, Fig. 2 zeigt eine verbesserte Hemptische Pipette. Beide Apparate sind Neukonstruktionen von Prof. R. P. Anderson, Cornell University, N. Y. — Bei der verbesserten

<sup>6)</sup> Angew. Chem. 28, I, 496 [1915].  
<sup>7)</sup> Das destillierte Wasser der Laboratorien ist oft nitrithaltig.  
<sup>8)</sup> Daß mit dem empfohlenen Verfahren in Mineralwässern verhältnismäßig sehr kleine Mengen Jod dennoch sehr genau bestimmt werden können, erklärt sich also so, daß äußerst geringe Mengen freies oder lose gebundenes Brom bzw. Chlor zwar im gekochten Mineralwasser zurückbleiben, andererseits aber in der vorgeschriebenen Viertelstunde die letzte Spur der Jodsäure nicht ausreagiert. Da diese Fehler entgegengesetzt sind, bekommt man schon ganz annehmbare Werte, wenn das Mineralwasser im Liter 1 mg Jod (berechneter Verbrauch an  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung 0,475 ccm auf 100 ccm Wasser) enthält.

Orsatpipette ist die Anordnung der inneren Röhren so getroffen, daß ein Verstopfen durch Ablagerungen aus der Absorptionsflüssigkeit vermieden wird. Man kann infolgedessen auch konzentriertere Lösungen verwenden, um die Arbeit zu beschleunigen. Außerdem wird der konisch ausgezogene obere Teil des Pipettenkörpers durch die Röhrchen vollständig ausgefüllt, was den Vorteil hat, daß der schädliche Hohlraum darüber, welcher sich bei den gewöhnlichen Orsatpipetten unliebsam bemerkbar macht, beseitigt werden konnte. Da die Röhrchen auch keinen Spielraum haben und nicht herum gerüttelt werden können, so ist eine Bruchgefahr während des Transportes wesentlich verringert.

Fig. 2 ist nach dem gleichen Prinzip konstruiert und gewährleistet eine raschere Absorption, wie dies bei den gebräuchlichsten Hempeischen Pipetten der Fall ist, ohne daß sich das übliche Schütteln des Apparates nötig macht.

Fig. 3 ist eine Neukonstruktion von Dipl.-Ing. Fritz Friedrichs und weist folgende Vorteile auf:

Beim raschen Einführen des Gases aus der Bürette in die von Hempe angegebene Pipette für rauchende Schwefelsäure kann man oft beobachten, daß ein Teil des

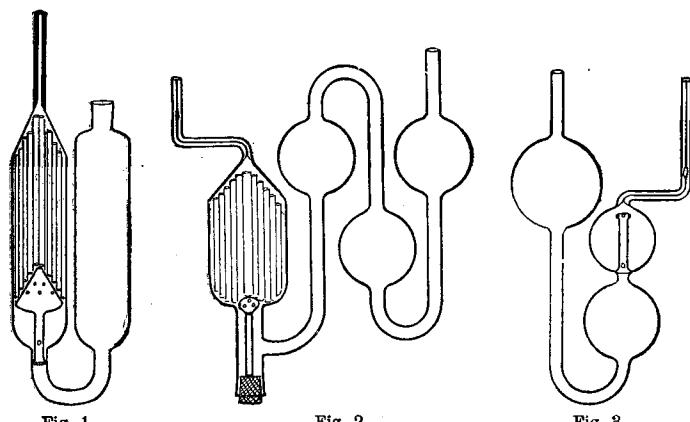


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Gases schon in die untere Kugel eingetreten ist, während noch ein großer Teil der Säure in der oberen Kugel durch Capillarwirkung der Glassplitter zurückgehalten wird. Wartet man nun nicht, bis die obere Kugel ganz von Säure entleert ist, sondern führt das Gas sofort wieder in die Bürette zurück, so tritt der in der unteren Kugel befindliche Teil des Gases in Blasen durch den Rest der Säure in der oberen Kugel.

Diese Beobachtung gab Anlaß zu nebenstehender Konstruktion, die sich von der Hempeischen Pipette nur durch ein in die obere Kugel eingeschmolzenes Röhrchen von ungefähr 3 mm lichter Weite mit seitlichen Löchern an Kopf und Fuß unterscheidet.

Führt man in diese Pipette das Gas rasch ein, so bleibt die obere Kugel, da das Loch am Fuße des Röhrchens sehr eng ist, fast vollständig mit der Absorptionslösung gefüllt, und das Gas tritt durch das Röhrchen direkt in die untere Kugel. Bei langsamem Ausziehen bildet sich nun in dem verhältnismäßig engen Röhrchen infolge Capillarwirkung ein Flüssigkeitsverschluß, so daß das Gas durch das enge Loch am Fußende des Röhrchens austreten muß und die Absorptionslösung in der oberen Kugel in feinen Blasen durchströmt. Die nachdringende Flüssigkeit tritt mit ziemlicher Gewalt in das Röhrchen und säubert dasselbe von etwa hängengebliebenen Gasblasen. Zur Vermeidung des Überspritzens der Lösung in die Capillare der Pipette ist das eingeschmolzene Röhrchen oben geschlossen und, wie aus der Figur ersichtlich, mit seitlichen Löchern versehen.

Durch diese einfache Abänderung ist erreicht, daß das Gas wie bei der Hankuspipette und ihren vielen Modifikationen die Absorptionslösung durchströmt, jedoch im Gegensatz zu diesen ohne Verwendung von Hahn oder Ventil.

Die gleiche Vorrichtung dürfte sich auch bei Orsat-Pipetten mit Vorteil anwenden lassen. (D. R. G. M.)

Oben beschriebene Gaspipetten werden von der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach (Thür.), angefertigt und in den Handel gebracht. [A. 57.]

## Neue Gefäße für Wasserstoffperoxyd.

Die Chemisch-pharmazeutische Fabrik Dr. Georg Henning, Berlin W 35, hat für das von ihr hergestellte hochkonzentrierte Wasserstoffperoxyd (30 Gew.-Proz., absolut chemisch rein und säurefrei, erzeugt auf elektrolytischem Wege) praktische Aufbewahrungs- und Verdünnungsgefäß in den Handel gebracht: Ein handliches Laboratoriumstandgefäß, ca. 250 ccm fassend, aus starkem, braunem Glase trägt einen eingeschliffenen Hohlstopfen mit zwei



Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Hälsern, überdeckt mit einer Glaskappe, wie aus nachstehenden Zeichnungen ersichtlich ist (Fig. 1 u. 2). Ein Meßzylinder mit Graduierung (Fig. 3) dient zur schnellen Herstellung beliebiger Verdünnungen.

Zum Versand werden die Originalflaschen mit einem Bügelverschluß versehen, der gegen den Zweihalsstopfen vertauscht wird.

Die Gefäße und Zylinder sind von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin N zu beziehen. [A. 60.]

## Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1915.

### Nachtrag.

In Nr. 23 dieser Zeitschrift, S. 119, sind unter „3. aus Ammoniak“ die von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erfundenen Verfahren der Patente Nr. 283 824 und 287 009 (Zusatz von Wismut oder seltenen Erden zum Eisenoxydkatalysator bei der Oxydation des Ammoniaks zu Stickoxyden) als eine Verbesserung des im Patent Nr. 168 272 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beschriebenen Verfahrens erwähnt worden. Um Mißverständnissen zu begegnen, wird bemerkt, daß damit keineswegs ausgedrückt werden soll, daß etwa die Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf dem Verfahren des älteren Patentes fußen. Die Verwendbarkeit des Eisenoxyds als Katalysator für die Ammoniakoxydation war aus der wissenschaftlichen Literatur schon vorher bekannt. Es ist und bleibt das Verdienst der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, durch diese gemischten Kontaktsubstanzen zuerst die technische Darstellung der Salpetersäure ohne Platin ermöglicht zu haben.

Leverkusen, den 27./4. 1916.

Dr. H. von Kéler.