Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Grondslagen der jodometrische titreeranalyse

https://hdl.handle.net/1874/266956

A 192

GRONDSLAGEN DER JODOMETRISCHE TITREERANALYSE



I. M. KOLTHOFF

A. qu.
192

GRONDSLAGEN DER JODOMETRISCHE TITREERANALYSE

GRONDSLAGEN DER JODOMETRISCHE TITREERANALYSE

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOKTOR IN DE ARTSENIJBEREIDKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS Dr P. VAN ROMBURGH, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 30 JANUARI 1918 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR

IZAAK MAURITS KOLTHOFF

GEBOREN TE ALMELO

A. H. KRUYT — UITGEVER — AMSTERDAM

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

AAN MIJNE OUDERS

Bij de voleindiging van dit proefschrift is het mij een aangename plicht, U Mr. LIMBURG, en allen, die hebben meegewerkt tot het totstandkomen van de wet van 7 Nov. 1917 tot wijziging en aanvulling der Hooger-Onderwijswet, mijn oprechte erkentelijkheid te betuigen.

U, Hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit, breng ik tevens mijn dank voor de opleiding, die ik van U heb genoten.

In 't bijzonder U, Hooggeleerde SCHOORL, hooggeachte promotor, ben ik zooveel verschuldigd, dat ik het niet in weinig woorden tot uiting kan brengen. Ge hebt mijn neiging tot de chemie en wetenschap versterkt; toen zich de lust tot eigen onderzoek openbaarde, was geen moeite U te groot, geen tijd U te kostbaar, om mij op mijn fouten opmerkzaam te maken. Nog steeds behooren de uren, gewijd aan de bespreking van de resultaten mijner onderzoekingen, waarin Uw scherpzinnige en kritische opmerkingen mij van zooveel nut zijn, tot de aangenaamste van mijn werktijd.

U, Hooggeleerde KRUYT, heb ik buitengemeen leeren waardeeren, zoowel als docent, als om Uw ruimen wetenschappelijken blik, en Uw bereidwilligheid, die het mij steeds tot een genoegen maken, U bij moeilijkheden te raadplegen.

Ook U, Hooggeleerde DE GRAAFF, en U, Hoogleeraren

in de chemie, COHEN en VAN ROMBURGH, ben ik erkentelijk voor Uwe welwillendheid, welke U mij betoonde.

Zeergeleerde Heer RINGER, U in 't bijzonder breng ik een woord van dank, voor Uwe hulp bij een gedeelte van mijn experimenteel werk.

Ten slotte bij deze gelegenheid mijn hartelijken dank aan U, geachte Heer J. W. DE WAAL, voor Uw belangstelling en vriendschap.

INHOUD.

BLADZ.

INLEIDING 1

HOOFDSTUK I

Onderzoek van natriumthiosulfaat op zuiverheid . . 4

HOOFDSTUK II

De ontleding van natriumthiosulfaat door zuur . . 10

HOOFDSTUK III

De reactie van natricumthiosulfaat met jodium . . 35

HOOFDSTUK IV

Stellen van natriumthiosulfaatoplossingen 51

HOOFDSTUK V

De stabiliteit van natriumthiosulfaatoplossingen . . 65

HOOFDSTUK VI

Joodamylum. De gevoeligheid der reactie 77

HOOFDSTUK VII

De verbinding joodamylum 91

OVERZICHT DER RESULTATEN 132

INHOUD.

Inleiding 1

HOOFDSTUK I

Onderzoek van natuurwetenschap en universele [illegible]

HOOFDSTUK II

De verhouding van natuurwetenschappelijk denken tot [illegible]

HOOFDSTUK III

De methode van natuurwetenschappelijke [illegible]

HOOFDSTUK IV

Analyse van natuurwetenschappelijke begrippen 61

HOOFDSTUK V

De objectiviteit van natuurwetenschappelijke uitspraken 77

HOOFDSTUK VI

Conclusie. De grenzen van de natuurwetenschap 97

HOOFDSTUK VII

De wetenschap [illegible] 121

Literatuur over [illegible] 135

INLEIDING.

DUPASQUIER [1]) was de eerste, die jodium met zwaveligzuur titreerde. In 1853 wees BUNSEN [2]) op de algemeene toepassing van de jodometrie bij de bepaling van die stoffen, welke uit joodwaterstof jodium vrij maken. Voor het titreeren van het jood gebruikte BUNSEN ook zwaveligzuur. Toen evenwel bleek, dat het werken met een dergelijke oplossing veel bezwaren met zich brengt, werd later voor de titratie van het vrij gekomen jood *natriumthiosulfaat* gebruikt. FORDOS en GELIS [3]) waren de eersten, die opmerkten, dat men sulfiet en thiosulfaat met jodium kan titreeren, terwijl op voorstel van SCHWARZ [4]) het thiosulfaat algemeen in gebruik gekomen is voor de titratie van jood in neutrale en zure oplossing.

Na dien tijd is het thiosulfaat geregeld gebruikt in de jodometrie en wordt het zelfs als oerstof gebruikt, om jodium te stellen [5]).

Bij het gebruik van thiosulfaat doen zich nu verschillende moeielijkheden voor, welke in dit proefschrift behandeld worden. De vragen, welke te beantwoorden waren, zijn de volgende:

1e. Is natriumthiosulfaat langs eenvoudigen weg vol-

doende zuiver te krijgen, om als oerstof gebruikt te worden[6])?

2e. Kan jodium ook in sterk zure oplossing met thiosulfaat getitreerd worden, zonder dat men gevaar loopt fouten te maken door de ontledingsreactie van thio door zuur? Om deze kwestie uit te maken, werd de snelheid van de reactie tusschen thiosulfaat en zuur onder verschillende omstandigheden bestudeerd.

3e. Onder welke omstandigheden (waterstofionenconcentratie) kan jodium nog met thiosulfaat getitreerd worden, zonder dat men last heeft van de bijreactie, waarbij thiosulfaat tot sulfaat wordt geoxydeerd? Deze kwestie is behandeld in het hoofdstuk: De reactie tusschen thiosulfaat en jodium.

4e. Welke stoffen zijn geschikt als oerstof voor het stellen van natriumthiosulfaatoplossingen? In 't bijzonder is de vraag behandeld, of kaliumbichromaat als zoodanig is te gebruiken, daar hierover in de literatuur oneenigheid bestaat.

5e. Is een thiosulfaatoplossing onbepaalden tijd te bewaren? Volgens TREADWELL verandert n.l. de titer van een thiosulfaatoplossing niet meer, na 8 tot 14 dagen bewaard te zijn. Verschillende voorproeven wezen er evenwel op, dat deze bewering onjuist is.

6e. Kan amylum steeds als indicator gebruikt worden voor het aantoonen van jodium? Deze kwestie gaf aanleiding tot een practisch en theoretisch onderzoek. In de eerste plaats werd n.l. nagegaan, hoe de gevoeligheid der joodamylumreactie gewijzigd wordt, wanneer men haar onder verschillende omstandigheden uitvoert. In de tweede plaats werd getracht uit te maken of joodamylum een chemische verbinding dan wel een adsorptiebinding is.

LITERATUUROVERZICHT INLEIDING.

[1]) Zie BECKURTS. Die Methoden der Maszanalyse 233 (1913) naar DUPASQUIER Ann. de Chim. et Phys. *73*, (1840).

[2]) Zie BECKURTS 233 naar BUNSEN. Lieb. Ann. *86*, 265 (1853).

[3]) Zie BECKURTS 233 naar FORDOS en GELIS. Ann. de Chim. et Phys. *9*, 103 (1843).

[4]) Zie BECKURTS 233 naar SCHWARZ. Anleitung zur Maszanalyse 116 (1853).

[5]) Zie BECKURTS 245 n. E. FLEISCHER. Die Titriermethode (1871).

[6]) SCHOORL. Pharm. Weekbl. *43*, 377 (1906).

HOOFDSTUK I.

Onderzoek van Natriumthiosulfaat op zuiverheid.

Daar het „Thiosulfas natricus" van de Ed. IV der Pharmacopee slechts minstens 98 % $Na_2S_2O_35H_2O$ behoeft te bevatten, zijn de eischen, die er door de Pharmacopee aan worden gesteld, niet scherp genoeg voor het gebruik van de stof als oerstof [1]). Aan een dergelijke stof moet men n.l. den eisch stellen, dat er hoogstens te zamen 0,1 % verontreinigingen in voor mogen komen. Het beste onderzoek zou een zoodanig zijn, waarbij men op de afwezigheid van alle verontreinigingen (of minder dan 0,1 %) te zamen reageert. Voor een dergelijk onderzoek komt een physische constante in aanmerking. Daar het natriumthiosulfaat bij 48,40° een overgangspunt heeft tot anhydrisch natriumthiosulfaat, werd getracht van dit punt gebruik te maken voor het onderzoek der zuiverheid. Het bleek evenwel, dat men op deze manier de verontreinigingen niet gevoelig genoeg kan aantoonen. Zoo bedroeg de daling van het overgangspunt door de toevoeging van 1 % natriumsulfaat

[1]) De Pharmacopee gebruikt het praeparaat ook voor de bereiding van 0,1 N thio. Men mag dan wel rekening houden met het feit, dat het gehalte kan wisselen van 98 % tot 100 %.

slechts 0,5° – 0,45°. Dit werd waargenomen met een geijkten staafthermometer van 100°, die in 0,1 graden verdeeld was. Met een gewonen thermometer kan men dus een verontreiniging van 0,1 % sulfaat niet meer aantoonen. Volgens mededeeling van Prof. SCHOORL was een verontreiniging van chloride 1 : 50000 door bepaling van het overgangspunt niet meer aantoonbaar. Deze bepaling was uitgevoerd met een zilveren roerder, terwijl de temperatuur werd afgelezen op een Beckmann-thermometer, die in 0,01° was verdeeld en waarop 0,001° te schatten was. Practisch is dit onderzoek toch reeds niet handig, daar men dan den thermometer eerst op het overgangspunt van zuiver thiosulfaat zou moeten instellen.

Voor het aantoonen van verontreinigingen is men daarom aangewezen op chemische reacties.

Het onderzoek werd uitgevoerd met een praeparaat (proanalyse), dat bovendien driemaal uit water was omgekristalliseerd, en waaraan bekende hoeveelheden verontreinigingen waren toegevoegd.

Zwavel. De afwezigheid van zwavel kan men controleeren, door te eischen dat de oplossing 1 : 10 helder zij.

Carbonaat en bicarbonaat. De oplossing 1 : 10 moet volkomen neutraal zijn, d.w.z.:

25 c.m.^{3} van een oplossing 1 : 10 mag door phenolphtaleïne niet gekleurd worden, maar moet na toevoeging van 1 druppel 0,1 N Na OH rood gekleurd worden.

25 c.m.^{3} der zelfde oplossing moet op dimethylgeel alkalisch reageeren en door 1 druppel 0,1 N HCl oranjerood gekleurd worden.

Op deze manier toont men nog in thiosulfaat een hoe-

veelheid carbonaat aan in verhouding van 1 Na_2CO_3 10 H_2O op 5000 $Na_2S_2O_3 5 H_2O$.

Sulfaat. De reactie met bariumnitraat op sulfaat kan men niet direct op een thiosulfaatoplossing toepassen, daar ze niet gevoelig genoeg is.

5 c.m.^{3} oplossing 1 : 10, die 1 % Na_2SO_4 10 aq. bevat + 3 dr. 0,5 N bariumnitraat geeft na even staan een neerslag van $BaSO_4$;

5 c.m.^{3} oplossing 1 : 10, die 0,5 % Na_2SO_4 10 aq. bevat + 3 dr. 0,5 N bariumnitraat geeft na 5 minuten staan zwakke troebeling;

5 c.m.^{3} oplossing 1 : 10, die 0,5 % Na_2SO_4 10 aq. bevat + 5 c.m.^{3} 0,5 N bariumnitraat geeft snel troebeling, maar direct er op onstaat een neerslag van bariumthiosulfaat;

5 c.m.^{3} oplossing 1 : 10, die 0,1 % Na_2SO_4 10 aq. bevat + 3 dr. 0,5 N bariumnitraat, was na 4 uur staan nog niet troebel.

De reactie op sulfaat met bariumnitraat is hier dus weinig gevoelig.

De verklaring van dit feit zal wel deze zijn, dat bariumthiosulfaat, hetwelk zelf weinig oplosbaar is, in een overmaat thiosulfaat oplost, onder vorming van een complex zout. Ten gevolge hiervan worden bariumionen weggenomen, waardoor bij aanwezigheid van geringe hoeveelheden sulfaat het ionenproduct van bariumsulfaat niet meer wordt overschreden.

Wil men gevoeliger op sulfaat reageeren, dan moet men het thiosulfaat eerst met jodium omzetten tot tetrathionaat en in de ontstane neutrale oplossing met bariumnitraat reageeren. De reactie werd a.v. uitgevoerd: Bij 5 c.m.^{3}

eener oplossing 1 : 10 wordt een N-oplossing van jood in *neutraal* joodkalium gevoegd, tot de vloeistof zeer zwak geel is. Het joodkalium mag vooral niet alkalisch reageeren, daar anders een deel van het thiosulfaat geoxydeerd wordt tot sulfaat (zie hoofdstuk reactie van thiosulfaat met jodium).

De oplossing verkregen na de behandeling met jodium wordt met 3 druppels 0,5 N bariumnitraat bedeeld en na 10 minuten staan beoordeeld. De gevoeligheid op deze manier is zeer groot; men kan zoo een verontreiniging van Na_2SO_4 10 aq 1 : 10,000 nog aantoonen na 5 minuten wachten.

Chloride. De methode om chloride op te sporen volgens de Pharmacopee, levert uitstekende resultaten. Ze luidt als volgt: 5 c.m.^{3} der oplossing 1 : 10 wordt met 5 c.m.^{3} 4 N salpeterzuur 10—15 minuten in een kokend waterbad verwarmd, gefiltreerd en daarna met zilvernitraat bedeeld.

Een praeparaat, dat een hoeveelheid natriumchloride 1 : 50,000 bevatte, gaf direct na het toevoegen van zilvernitraat een reactie; de gevoeligheid gaat tot een hoeveelheid chloride 1 : 200,000. Daar een oerstof niet aan dezen scherpen eisch behoeft te voldoen, kan men eischen, dat de troebeling met zilvernitraat niet sterker mag zijn dan die, welke een oplossing van natriumchloride 1 : 100,000 geeft.

Ik heb ook getracht het thiosulfaat met permanganaat te oxydeeren en daarna direct het chloride aan te toonen. De reactie werd op verschillende manieren uitgevoerd, doch leverde geen goed resultaat.

Sulfiet. De oplossing van thiosulfaat, die met jood

behandeld is (zie sulfaat) mag niet zuur reageeren. Ik controleerde dit op dimethylaminoazobenzol [1]). Bij aanwezigheid van sulfiet wordt dit geoxydeerd tot sulfaat, terwijl er tegelijkertijd 2 aequivalenten joodwaterstofzuur ontstaan. Daar de reactie quantitatief verloopt, kan men op deze manier de aanwezigheid van sulfiet zeer gevoelig aantoonen, en wel vond ik de grens bij aanwezigheid van een hoeveelheid Na_2SO_3 7aq 1 : 10,000. De reactie is te combineeren met de reactie op sulfaat, daar men na de behandeling met jood zoowel indicator als bariumnitraat kan toevoegen. Men heeft dan te bedenken, dat de aanwezigheid van een spoor sulfaat en sulfiet, welke beide afzonderlijk niet meer aantoonbaar zijn, door deze gecombineerde reactie wel aangetoond zouden kunnen worden.

Sulfide en polysulfide. De reactie der Pharmacopee met alkalische loodoplossing is zeer gevoelig. Een hoeveelheid Na_2S 9 H_2O 1 : 30,000 kon ik zoo nog juist door bruinkleuring aantoonen.

Calcium. De reactie op calcium met ammoniumoxalaat heeft in thiosulfaatoplossing dezelfde gevoeligheid als in water.

Wanneer men met 5 c.m.^{3} der oplossing werkt en men voegt 3 druppels 0,5 N ammoniumoxalaat toe en maakt daarna ammoniakaal, dan kan men na 5 minuten wachten nog 5 m.gr. Ca. p.l. door optredende troebeling duidelijk aantoonen. Wanneer men met een oplossing van natiumthiosulfaat 1 : 10 werkt, toont men zoo een hoeveelheid

[1]) Dimethylaminoazobenzol zal in 't vervolg dimethylgeel worden genoemd, zooals aan 't Pharmac. labor. te Utrecht gebruikelijk is.

calcium in het thiosulfaat aan van 1 : 20,000. Aan den anderen kant is de aanwezigheid van een spoor calcium niet hinderlijk, daar de aequivalentgewichten van natrium en calcium niet veel verschillen.

Watergehalte. Het natriumthiosulfaat moet 5 mol. kristalwater bevatten. Op de aanwezigheid van sporen meer water of sporen verweerd zout kan men chemisch natuurlijk niet reageeren. Nu bedraagt de dampspanning van een verzadigde oplossing van natriumthiosulfaat bij 20° relatief 69 %, de stabiliteitsgrens van het anhydrische zout 23 % (LESCOEUR 1897). In normale lucht kan het zout dus nooit verweeren, en slechts in vochtige lucht kan het water aantrekken. De dampspanning van normale lucht is n.l. relatief 66 %. Wanneer men het zout gestoord uit water omkristalliseert, kan men dit het geschikst drogen naast vervloeiend calciumchloride. Op deze manier krijgt men kristallen van de samenstelling $Na_2S_2O_3\,5\,H_2O$.

Het zoo verkregen praeparaat is voor onbepaalden tijd bestendig en kan dus zeer geschikt als oerstof gebruikt worden [1]).

TOPF [2]) gebruikte evenals MEINEKE [3]) later deed, anhydrisch natriumthiosulfaat. Daar dit zout sterk hygroskopisch is, zooals uit de bovengenoemde dampspanningen blijkt, is het gebruik hiervan af te keuren.

LITERATUUR OVERZICHT HOOFDSTUK I.

[1]) SCHOORL. Pharm. Weekbl. *43*, 377 (1906).
[2]) TOPF. Zeitschr. f. anal. Chem. *26*, 140 (1887).
[3]) MEINEKE. Chem. Zeitg. *48*, 33 (1894).

HOOFDSTUK II.

De ontleding van Natriumthiosulfaat door zuur.

Wanneer natriumthiosulfaat en zuur bij elkaar worden gevoegd, dan wordt, zooals bekend is, het zout ontleed onder afscheiding van zwavel, die in het begin kolloïdaal in oplossing blijft en onder ontwikkeling van zwaveligzuur. Deze ontleding heeft plaats volgens één der volgende vergelijkingen:

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO'_3 + S \quad \text{(v. OETTINGEN)}\ ^{1})$$

of $$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S \quad \text{(HOLLEMAN)}\ ^{2}).$$

Ook spelen verschillende bijreacties een rol.

Wanneer we deze ontleding willen bestudeeren, kunnen we de reactie op verschillende manieren nagaan en wel:

a. bepalen, hoe groot de gevoeligheid der reactie is voor de beide componenten S_2O_3'' en $H^{\cdot}$;

b. de reactiesnelheid nagaan.

a. De gevoeligheid der reactie.

Zooals gezegd is, verloopt de ontleding van thiosulfaat door zuur onder afscheiding van zwavel. Dit laatste werd dan ook als criterium van ontleding aangenomen, zoodat bij optredende zwavelafscheiding besloten werd, dat de reactie nog verliep.

Daar de ontleding een merkbare tijdreactie is, moest een zekere grens worden gesteld, binnen welke de gevoeligheid beoordeeld werd. Wanneer de sluiering der vloeistof door de kolloïdale zwavel binnen een uur niet zichtbaar was, werd besloten, dat geen reactie plaats greep. Dit is wel is waar niet juist, maar practisch is het voldoende om de gevoeligheid na te gaan. De stoffen (zuur en thiosulfaat) reageeren n.l. reeds eenigen tijd, vóór de zwavelafscheiding zichtbaar wordt. Dit kan op verschillende manieren aangetoond worden.

HOLLEMAN bewees dit o.a. op de volgende wijze: 5 c.m.^{3} 0,2 N thiosulfaat en 5 c.m.^{3} 0,2 N zwavelzuur werd vlug gemengd. Bij gewone temperatuur werd de oplossing na ± 30 seconden troebel. 5 seconden na het mengen voegde hij 2 c.m.^{3} N alkali toe. De vloeistof reageerde nu weer neutraal, evenwel was na eenige seconden een troebeling zichtbaar.

Ik heb de proef enkele malen herhaald, evenwel zonder resultaat. Bij hoogere temperatuur kreeg ik echter dezelfde resultaten als HOLLEMAN. 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat werd verwarmd tot 60°, hierbij werd 10 c.m.^{3} 0,2 N HCl gevoegd. De vloeistof werd na ± 15 seconden troebel. Nu werd de proef herhaald, maar na 5 seconden in eens 20 c.m.^{3} 0,1 N loog bijgeschonken, zoodat de vloeistof neutraal reageerde. Na staan was nu een zwakblauwe opalescentie waarneembaar.

Ook op andere manieren werd nog aangetoond, dat de reactie wel verliep voordat de sluiering intreedt en wel door de reactie te volgen door titratie met jodium. Is de ontleding direct merkbaar, dan moet het titercijfer van de thiosulfaatoplossing ook veranderen vóór de zwaveltroebeling intreedt.

25 c.m.^{3} 0,1 N thio bond $\left\{ \begin{matrix} 24{,}94 \\ 24{,}98 \end{matrix} \right.$ c.m.^{3} J.

De getitreerde vloeistof, waaraan een weinig overmaat jodium was toegevoegd, gaf ook bij staan met bariumnitraatoplossing geen troebeling, dus sulfaat was afwezig.

Aan 25 c.m.^{3} thio werd nu 10 c.m.^{3} 0,01 N HCl toegevoegd en direct getitreerd. De vloeistof bond 25,00 c.m.^{3} J.

De reactie op sulfaat was daarna negatief.

De proef werd herhaald, maar nu werd ze na twee minuten staan (de vloeistof was nog helder) getitreerd met jodium. Er werd 25,12 c.m.^{3} J. gebonden.

Met bariumnitraat kwam naderhand een duidelijke sulfaatreactie. De proef weer herhaald, maar nu werd na 3 minuten getitreerd. De vloeistof was juist zwak opalesceerend geworden en bond 25,3 c.m.^{3} J. Naderhand kwam een positieve sulfaatreactie. Nog enkele van dergelijke proeven toonden aan, dat van het begin af zwaveligzuur ontstaat. Dit laatste was met kaliumjodaatstijfselpapier niet aantoonbaar, maar was wel duidelijk te ruiken vóór de zwavelopalescentie zichtbaar werd.

De zwavelopalescentie kwam ook hier niet, wanneer het thiosulfaat na enkele seconden met jodium werd weggenomen, zooals de volgende proef leerde:

Een mengsel van 10 c.m.^{3} 0,1 N thio met 5 c.m.^{3} 0,1 N HCl werd na ± 44 seconden opalesceerend. Werd na 20 seconden getitreerd met jodium, dan was naderhand bij staan geen opalescentie waarneembaar, terwijl de vloeistof een positieve sulfaatreactie gaf. Evenmin kwam er een sluiering, wanneer na 20 seconden 5 c.m.^{3} 0,1 N loog werd toegevoegd. De vraag is nu, hoe blijft die zwavel in oplossing, ontstaat direct een kolloïdale oplossing,

of wordt eerst een moleculaire oplossing, die bij grootere concentraties de zwavel kolloïdaal afscheidt, gevormd? Om deze vraag op te lossen, werden thiosulfaat en zuur snel gemengd in een cuvet en door het mengsel een sterke lichtbundel gezonden. De blauwe sluiering was nu in het doorvallend licht sneller zichtbaar dan in gewoon daglicht zooals de volgende proef aantoont. Van een zeker mengsel van 0,1 N thio en ± 0,1 N zoutzuur, dat in diffuus daglicht na 35 seconden opalesceerend werd, was de zwaveltroebeling in dien sterken lichtbundel reeds na 20 seconden zichtbaar. Voor de hand ligt dus om aan te nemen, dat de ontstane zwavel eerst fijn gedispergeerd is (misschien moleculair), dat evenwel bij grooter wordende concentratie van de zwavel de dispersiteitsgraad afneemt. Waarschijnlijk is dit te bewijzen, door de reactie te volgen onder een ultramicroscoop.

Wanneer we nu de gevoeligheid willen bepalen, kunnen we nagaan:

1e. welke concentratie thiosulfaat nog met zuur reageert onder zwavelafscheiding bij een bepaalde temperatuur en bepaalde belichting, wanneer na een bepaalden tijd wordt waargenomen, of de troebeling zichtbaar is;

2e. welke zuurconcentratie met een bepaalde thiosulfaatoplossing bij een bepaalde temperatuur nog reageert.

1e. Het eerste is van weinig practisch belang, daarom werd alleen nagegaan welke thiosulfaatconcentratie bij kamertemperatuur (deze was ± 16° C.) aantoonbaar was, wanneer de vloeistof 0,1 tot 0,4 N zoutzuur bevatte. Het bleek, dat de gevoeligheid lag bij een concentratie van 0,005 N thiosulfaat.

2e. De tweede vraag is van grooter belang. Van de

reactie wordt in dezen vorm wel gebruik gemaakt, om nog een bepaalde waterstofionenconcentratie aan te toonen (men zie b.v. de Pharmacopee Ned. IV bij tartarus emeticus [SCHOORL [3])] en de Pharm. Germ. bij Aluminium sulfuricum). In de eerste plaats werd nu nagegaan, welke waterstofionenconcentratie bij 16° nog aantoonbaar was met N, 0,1 N en 0,01 N natriumthiosulfaat. Zooals vroeger is gezegd, werd binnen een uur geconcludeerd of de reactie positief of negatief was. De sluiering der vloeistof werd steeds in diffuus daglicht beoordeeld tegen een zwarten achtergrond.

De gebruikte thiosulfaatoplossingen waren bereid met zuiver, uit water omgekristalliseerd natriumthiosulfaat en uitgekookt gedestilleerd water. In 't vervolg is met C_H de waterstofionenconcentratie bedoeld en met p_H de negatieve logarithme hiervan, welke de waterstofexponent wordt genoemd.

Gevoeligheid van N thiosulfaat t/o v. C_H.

I. 10 c.m.^{3} N. thiosulfaat + 0,1 c.m.^{3} 0,01 N HCl was binnen een uur nog niet troebel

II. 10 c.m.^{3} N. thiosulfaat + 0,2 c.m.^{3} 0,01 N HCl was na ± 20 sec. zwak opalesceerend

III. 10 c.m.^{3} N. thiosulfaat + 0,5 c.m.^{3} 0,01 N HCl was snel troebel

IV. 10 c.m.^{3} N. thiosulfaat + 100 m.gr. H_3BO_3 werd bij staan troebel.

De oplossing I vertoonde nog een alkalische tusschentint op methylrood, oplossing II een zure tusschentint, oplossing III was nog alkalisch op dimethylgeel. Misschien bevatte het thiosulfaat nog een spoor carbonaat, met barietwater was dit evenwel niet aantoonbaar, de proeven werden nog herhaald met thiosulfaat, dat driemaal uit water was

omgekristalliseerd. Met 0,12 c.m.^{3} 0,01 NHCl was na ± 10 min. een opalescentie in de vloeistof te zien; methylrood werd door de vloeistof op tusschentint gekleurd. Het is mogelijk, dat zoo'n geconcentreerde thiosulfaatoplossing evenals sulfaten een invloed uitoefent op de kleur der alkaligevoelige indicatoren, en wel de kleur naar de alkalische tint verandert.

In elk geval blijkt wel (ook uit de proeven met boorzuur), dat de gevoeligheid ongeveer ligt bij een waterstofionenconcentratie van 10^{-5}. Methylrood vertoont n.l. bij deze waterstofionenconcentratie zijn zure tusschentint, terwijl bovendien uit de dissociatieconstante van boorzuur te berekenen is, dat de waterstofionenconcentratie bij de proeven met dit zuur ± 10^{-5} was.

Gevoeligheid van 0,1 N thiosulfaat t/o van C_H.

I. 10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 0,05 c.m.^{3} 0,01 N HCl : na een uur nog geen reactie

II. „ „ + 0,08 „ „ : werd bij staan opalesceerend

III. „ „ + 0,1 „ „ : werd bij staan opalesceerend

IV. „ „ + 0,2 „ „ : vrij snel

V. „ „ + 0,5 „ „ : na enkele minuten opalesceerend

VI. „ „ + 100 m.gr. H_3BO_3 : geen reactie. [1])

VII. „ „ + 50 m.gr. NaH_2PO_4 : werd langzaam opalesceerend

Oplossing I was reeds zuur op methylrood, oplossing III

[1]) Nadat deze oplossing enkele weken gesloten had gestaan, was er veel zwavel afgescheiden. De reactie verloopt dus nog wel, evenwel zeer langzaam.

was nog alkalisch op dimethylgeel, oplossing IV gaf hiermee een zure tusschentint. Uit de proeven blijkt dus, dat de gevoeligheid ligt tusschen waterstofionenconcentraties van 10^{-4} en 10^{-5}.

Gevoeligheid van 0,01 N thiosulfaat t/o van C_H.

10 c.m.³ 0,01 N thio	+ 0,1 c.m.³ 0,01 NHCl	geen opalescentie	
„ „	+ 0,2 „ „	langzaam „	
„ „	+ 1 „ „	na enkele minuten opalescentie.	
„ „	+ 100 m.gr. H_3BO_3	geen opalescentie	
„ „	+ 100 „ NaH_2PO_4	„ „	

De gevoeligheid ligt hier dus tusschen de waterstofionenconcentraties van 10^{-4} en 10^{-5} en wel bij een waterstofexponent van ± 3,5.

Zooals gezegd is, gelden de opgegeven gevoeligheden voor een bepaalde temperatuur. Bij andere temperaturen verschuift het evenwicht en verandert de reactiesnelheid.

b. Reactiesnelheid.

Deze is behalve van de temperatuur, afhankelijk van de concentratie van de thiosulfaatoplossingen, van de concentratie van het gebruikte zuur en van de aanwezigheid van andere stoffen. Deze invloeden zijn afzonderlijk bestudeerd. De reactiesnelheid werd weer beoordeeld naar het zichtbaar worden van de troebeling.

Invloed van de concentratie van het zuur.

Zooals VAN OETTINGEN reeds aangeeft, is de ontledingssnelheid afhankelijk van de reëele aciditeit, dus van de waterstofionenconcentratie, terwijl de titreeraciditeit geen rol speelt. Uit de bekende dissociatiecon-

stanten van enkele organische zuren berekende hij met behulp van de verdunningswet van OSTWALD de waterstofionenconcentratie van verschillende oplossingen van organische zuren, en toonde op die manier aan, dat deze alleen een rol speelt. Op eenvoudige wijze kon ik dit ook a.v. aantoonen: 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat nam 0,82 c.m.^{3} 0,01 N zoutzuur wanneer getitreerd werd tot een zekere zure tusschentint op dimethylgeel. Om tot diezelfde tint te titreeren was 0,45 c.m.^{3} ± 0,1 N azijnzuur noodig. Nu werd aan 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat 0,82 c.m.^{3} 0,01 N HCl toegevoegd en in een ander kolfje aan 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat 0,45 c.m.^{3} ± 0,1 N azijnzuur. Beide oplossingen werden na denzelfden tijd opalesceerend. De waterstofionenconcentratie der oplossingen was hier dus dezelfde, terwijl de titreeraciditeit verschillend was. Enkele van dergelijke proeven bevestigden het bovenstaande volkomen.

De invloed van de waterstofionenconcentratie op de snelheid der ontleding is ook reeds door v. OETTINGEN nagegaan.

LANDOLT [4]) beweerde, dat de aard en de concentratie van het toegevoegd zuur geen invloed op de reactiesnelheid heeft. Dat hij geen verschillen vond, komt hierdoor, dat hij met zeer groote waterstofionenconcentraties werkte, waardoor de verschillen minder in 't oogloopend worden.

v. OETTINGEN toonde nu aan, dat de concentratie van het toegevoegde zuur grooten invloed uitoefent op de reactiesnelheid, hij leidde de volgende betrekking af:

$$y = \frac{A}{x} + m.$$

A en m stellen twee constanten voor, y stelt het aantal seconden voor na welke de sluiering der vloeistof werd

waargenomen en x de waterstofionenconcentratie $\times 10^4$.

Uit de volgende proeven blijkt ook de afhankelijkheid van de waterstofionenconcentratie. Als ontledend zuur werd steeds zoutzuur gebruikt, dat in een maatje werd afgemeten en ineens bij de thiosulfaatoplossing werd gevoegd.

Tegelijkertijd werd met een chronometer de tijd waargenomen en werd nagegaan, na hoeveel seconden de zwavelssluiering zichtbaar werd.

Ontleding van 0.1 N thiosulfaat door zuur.

I. 10 c.m.^{3} 0, 1N thio + 10 c.m.^{3} 0,0001 N HCl na ± 20 min. = 1200 sec. (vaag)

II. „ „ „ + „ 0,001 N HCl na ± 220 sec. (vaag)

III. „ „ „ + „ 0,01 N „ na ± 78 sec.

IV. „ „ „ + „ 0,1 N „ „ 50 „

V. „ „ „ + „ N „ „ 40 „

VI. „ „ „ + „ 4 N „ „ 39 „

VII. „ „ „ + „ 6 N „ „ ± 50 „

VIII. „ „ „ + „ 10 N „ „ ± 90 „

In de eerste plaats zij opgemerkt, dat men uit de resultaten der beide laatste bepalingen zou opmaken, dat de reactiesnelheid door het sterke zuur wordt vertraagd. Door afzonderlijke proeven werd evenwel aangetoond, dat het sterke zoutzuur de zwavel langer in oplossing houdt, maar dat de reactie toch zeer snel verloopt.

10 c.m.^{3} 0,1 N thio bond n.l. 9,8 c.m.^{3} J-oplossing;

10 c.m.^{3} 0,1 N thio gemengd met 10 c.m.^{3} 0,1 N HCl bond na 1 minuut 10,05 c.m.^{3} J;

10 c.m.^{3} 0,1 N thio gemengd met 10 c.m.^{3} 10 N HCl bond na 1 minuut 11,3 c.m.^{3} J.

Hieruit blijkt dus wel, dat de reactie in het sterke zout-

zuur veel sneller verloopt dan met 0,1 N HCl, al duurt het ook veel langer vóór de zwavelopalescentie zichtbaar wordt.

Vervolgens blijkt er een eigenaardig verband te bestaan tusschen de waterstofionenconcentratie (die hier gemakshalve maar gelijk gesteld wordt aan de concentratie van het zoutzuur) en den waargenomen troebelingstijd.

De troebelingstijd met N zoutzuur bedraagt n.l. 40 sec.; met 0,1 N HCl 50 sec.; de verhouding is dus 4/5 = 0,8.

Zoo bedraagt de verhouding tusschen III en IV (0,1 N en 0,01 N HCl) 50/78 = 0,641. Tusschen III en II 78/220 = 0,36, tusschen II en I 220/1200 = 0,163.

Stellen nu a, b, c, etc. de troebelingstijden voor, welke overeenkomen met N, 0,1 N, 0,01 N etc. waterstofionen, dan bestaat er blijkbaar de volgende betrekking:

$$(b/a)^2 = c/b \qquad c = b^3/a^2.$$

Toetsen we deze vergelijking aan de gevonden waarden, dan berekenen we, als we uitgaan van de verhouding tusschen V en IV = 0,8, de volgende verhoudingen:

	Berekend	Gevonden
Tusschen IV en III	0,640	0,641
„ III „ II	0,410	0,360
„ II „ I	0,168	0,163

Uit bovenstaande betrekking kunnen we nu natuurlijk afleiden, na welken tijd een mengsel van 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat met 10 c.m.^{3} 0,00001 N HCl opalesceerend zal worden.

Noemen we dezen tijd in minuten n.l. x dan is

$$20/x = 0{,}168^2$$

$$x = 709 \text{ minuten} = 11{,}8 \text{ uur.}$$

Zoo met 10^{-6} N HCl

$$709/x = (20/709)^2$$

$$x = 14841 \text{ uur} = 618 \text{ dagen.}$$

Ten slotte zouden we dan vinden wanneer de waterstofionenconcentratie gelijk wordt aan 10^{-7}

$$x = \frac{14841^3}{7092} = 474 \times 10^8 \text{ dagen} = 13 \times 10^7 \text{ jaren.}$$

Dit is practisch niet zoo, daar speciaal bij die groote zuurverdunningen bijreacties op den voorgrond treden.

Invloed van de concentratie van het thiosulfaat.

Hierover heeft LANDOLT reeds proeven genomen; hij kwam tot het volgende resultaat: De bestaanstijd van het thiozwavelzuur in waterige oplossing is bij constante temperatuur juist evenredig met het op 1 gewichtsdeel $H_2S_2O_3$ voorhanden aantal gewichtsdeelen water. Bij zijn proeven gebruikte hij steeds een overmaat oxaalzuur, zoodat de totale concentratie van de H-ionen grooter was dan die van het thiozwavelzuur.

Dat de ontledingssnelheid van het thiozwavelzuur evenredig is met de concentratie van de S_2O_3-ionen, werd door de volgende proeven bewezen:

I. 10 c.m.^{3} N thio + 5 c.m.^{3} 0,1 N HCl. troebel na 4 } 5 } seconden

„ 0,1 N „ + 5 c.m.^{3} 0,1 N HCl. „ „ 44 } 46 } „

„ 0,01 N „ + 5 c.m.^{3} 0,1 N HCl. „ „ 420 } 433 } „

II. 10 c.m.^{3} N thio + 2 c.m.^{3} 0,01 N HCl. troebel na 0,5 minuten

„ 0,1 N „ + „ 0,01 N HCl. troebel na ± 5 „

10 c.m.^{3} 0,01 N thio + 2 c.m.^{3} 0,01 N HCl.
troebel na 55 à 60 minuten

III. 10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 5 c.m.^{3} ± 0,09 N HCl. troebel na $\left.\begin{matrix}42\\43\\45\end{matrix}\right\}$ seconden

10 c.m.^{3} 0,01 N thio + 5 c.m.^{3} ± 0,09 N HCl troebel na $\left.\begin{matrix}440\\450\\460\end{matrix}\right\}$ „

Bij de eerste serie proeven werd alleen bij N thiozwavelzuur het zoutzuur uit een maatje toegevoegd, omdat de troebeling zoo snel kwam; bij de andere proeven werd het zoutzuur bijgevloeid uit een snel loopende buret.

Ook werd getracht den invloed van de concentratie van de thiosulfaatoplossingen op de reactiesnelheid na te gaan, door de reactie jodometrisch te volgen. Wanneer we steeds met dezelfde waterstofionenconcentratie werken, behoeven we deze niet te kennen, daar het slechts om verhoudingen te doen is. We krijgen in dit geval, dat:

$$-\frac{dC}{dt} = K\,C$$

waaruit door integratie volgt

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Bepalen we nu de verandering van den titer der verschillende oplossingen na dezelfde tijden en is het alleen om de verhouding van K te doen, dan krijgen we dat

$$K_1 = \log c_1 - \log c_2.$$

De proeven werden genomen met 10 c.m.^{3} ± 0,15 N, 0,1 N, 0,05 N en 0,01 N thiosulfaat, waaraan 10 c.m.^{3} ± 0,1 N zoutzuur werd toegevoegd. Na bepaalde tijden werd dan

gemeten, hoeveel jodium er meer werd gebonden en hieruit werd de eindconcentratie berekend. Daar de titergetallen slechts weinig veranderden, is 't niet te verwonderen, dat geen volkomen evenredigheid werd gevonden met de concentratie van het thiosulfaat:

I. 10 c.m.^{3} ± 0,15 N thio → $\frac{15,8}{15,85}$ c.m.^{3} J. $C_1 = \frac{1,582}{20} = 0,0791$
gemengd met 10 c.m.^{3} 0,1 N zuur en na 5 min. getitreerd met 16,55 c.m.^{3} J. Hieruit $C_2 = \frac{1,518}{2} = 0,0759.$

$K = \log 0,0791 - \log 0,0759 = 0,0180$

II. 10 c.m.^{3} ± 0,1 N thio → 9,88 c.m.^{3} J $C_1 = 0,0494$
na 5 minuten → 10,15 c.m.^{3} J $C_2 = 0,04775$
$K = 0,0147.$

III. 10 c.m.^{3} 0,05 N thio → $\left.\begin{matrix}5,47\\5,50\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} J $C_1 = 0,0274$
na 5 minuten → 5,62 c.m.^{3} J $C_2 = 0,0269$
$K = 0,0080.$

IV. 10 c.m.^{3} 0,01 N thio → 9,74 c.m.^{3} J
(10 maal verdund) $C_1 = 0,00487$
na *10* minuten → 9,8 c.m.^{3} J $C_2 = 0,00484$
$K = 0,0027.$

V. Idem met 10 c.m.^{3} 0,1 N thio na *10 min.* → 10,3 c.m.^{3} J.
$C_3 = 0,0473.$ $K = 0,0188.$

Uit deze serie volgt, dat de verhouding tusschen II en III precies goed is. Deze moet n.l. zijn $\frac{274}{494} = 0,555$ en ze is $\frac{8}{14,7} = 0,544$. Tusschen de andere is de verhouding der verschillende K's bevredigend te noemen, in verband met de groote verschillen, veroorzaakt door geringe titerfouten.

In de volgende serie proeven werd de reactiesnel-

heid vergeleken bij de ontleding van N, ± 0,2 N en 0,1 N thiosulfaat.

Aan de drie oplossingen werd steeds een volume N HCl gelijk aan het volume van de gebruikte thiosulfaatoplossing toegevoegd; na het bijgieten van het zuur werd na 2 minuten getitreerd.

I. 2 c.m.^{3} N thio bond → $\left.\begin{matrix}20{,}0\\20{,}0\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} J $\quad C_1 = 0{,}5$

2 c.m.^{3} N thio + 2 c.m.^{3} N H Cl

na 2 min → 25,4 c.m.^{3} J $\quad C_2 = 0{,}365$

$K = \log 0{,}5 - \log 0{,}365 = 0{,}1367$

II. 5 c.m.^{3} 0,2 N thio → 10,3 c.m.^{3} J $\quad C_1 = 0{,}103$

5 c.m.^{3} 0,2 N thio + 5 c.m.^{3} NHCl

na 2 min. → 11,85 c.m.^{3} J $\quad C_2 = 0{,}0875$

$K = \log 0{,}103 - \log 0{,}0875 = 0{,}0708$

III. 10 c.m.^{3} 0.1 N thio → 9,88 c.m.^{3} J $\quad C_1 = 0{,}0494$

10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 10 c.m.^{3} N HCl

na 2 min. → 10,6 c.m.^{3} J $\quad C_2 = 0{,}0458$

$K = \log 0{,}0494 - \log 0{,}0458 = 0{,}0328.$

De verhouding van de reactiesnelheden bij II en III komt dus juist weer overeen met die der concentraties van de gebruikte thiosulfaatoplossingen. Tusschen I en II is de afwijking groot.

Het blijkt dus, dat we speciaal bij de grootere concentraties aan thiosulfaat de optredende sluiering niet zonder meer als criterium van de ontledingssnelheid mogen aannemen.

Opgemerkt dient te worden, dat bij deze jodometrische titraties steeds de fout werd gemaakt, dat het SO_2 in sterk zure vloeistof werd getitreerd.

De conclusie is deze, dat de ontledingssnelheid evenredig is met de concentratie van het thiosulfaat, *ook al is de zuurconcentratie kleiner dan de thiosulfaatconcentratie.* Dit laatste wijst er nu op, dat de ontleding waarschijnlijk niet verloopt volgens de formule van HOLLEMAN die de reactie als volgt voorstelt:

$$H_2S_2O_3 \leftrightarrows H_2SO_3 + S.$$

Stel b.v., dat we bij 10 c.m.^{3} 0,01 N zuur in het ééne geval een gelijk volume 0,01 N thiosulfaat voegen en in 't andere geval een gelijk volume 0,1 N thiosulfaat, dan zal de concentratie van het *vrije* thiozwavelzuur in beide oplossingen wel niet dezelfde zijn, omdat in de sterkere thiosulfaatoplossing door terugdringing van de dissociatie een weinig meer van het ongedissocieerde zuur ontstaat, maar zooals uit een eenvoudige berekening blijkt, kan in de ééne oplossing de concentratie niet tienmaal grooter zijn dan de andere.

Daar het thiozwavelzuur volgens de proeven van HOLLEMAN ongeveer even sterk gedissocieerd is als zwavelzuur, is het verschil in ionisatie tusschen het vrije zuur en het natriumzout niet groot. De concentratie van de thiosulfaationen in de tweede oplossing zal dus bijna 10 maal zoo groot zijn dan in de eerste oplossing. De reactiesnelheid is nu ook in het ééne geval ± 10 maal grooter dan in 't andere; het is dus zeer waarschijnlijk, dat de thiosulfaat*ionen* de rol bij de ontleding spelen.

We komen dan tot de formule van v. OETTINGEN.

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} \leftrightarrows HSO_3' + S.$$

Volgens deze formule zou de reactiesnelheid ook evenredig zijn met de waterstofionenconcentratie. Nu hebben we evenwel gevonden, dat de invloed der waterstofionenconcentratie veel kleiner is, wat hierdoor te verklaren is,

dat al de waterstofionen niet bij de reactie verdwijnen, daar het ontstane HSO_3' a.v. is gedissocieerd:

$$HSO_3' \leftrightarrows H^{\cdot} + SO_3''.$$

Is de waterstofionenconcentratie groot, dan krijgen we H_2SO_3, dat zich eerst a.v. splitst:

$$H_2SO_3 \leftrightarrows H^{\cdot} + HSO_3'.$$

Deze bijreacties veroorzaken nu, dat het zeer moeilijk is, om het verband tusschen de waterstofionenconcentratie en de reactiesnelheid in een eenvoudige formule weer te geven.

Invloed van de temperatuur.

LANDOLT heeft hierover reeds enkele proeven genomen, hij merkte op:

1e. Dat de ontleding des te sneller intreedt, naarmate de temperatuur hooger is;

2e. dat de versnellende invloed met het stijgen van de temperatuur steeds vermindert;

3e. dat de vermindering in ontledingstijd des te grooter is, naarmate de oplossingen meer water bevatten, m.a.w. naarmate ze verdunder zijn.

LANDOLT rekent bij zijn proeven evenwel alleen met absolute getallen en niet met verhoudingen.

Om den temperatuurinvloed na te gaan, voegde ik steeds bij 10 c.m.^{3} (0,1 N of 0,01 N) thiosulfaat 5 c.m.^{3} $\pm$ 0,1 N HCl. De vloeistoffen werden in een stoof geplaatst en bij de aangegeven temperatuur werd het zoutzuur uit een maatje in eens bij de thiosulfaatoplossing gegoten en werd nagegaan wanneer de sluiering zichtbaar werd. De menging geschiedde in de stoof. (Bij de proeven met 0,01 N thio was het punt, waarbij de opalescentie zichtbaar werd, moeilijk

precies te bepalen. Met N thiosulfaat konden geen proeven worden genomen, daar deze oplossing bij gewone temperatuur reeds snel met zuur reageert).

Proeven met 0,1 N thiosulfaat.

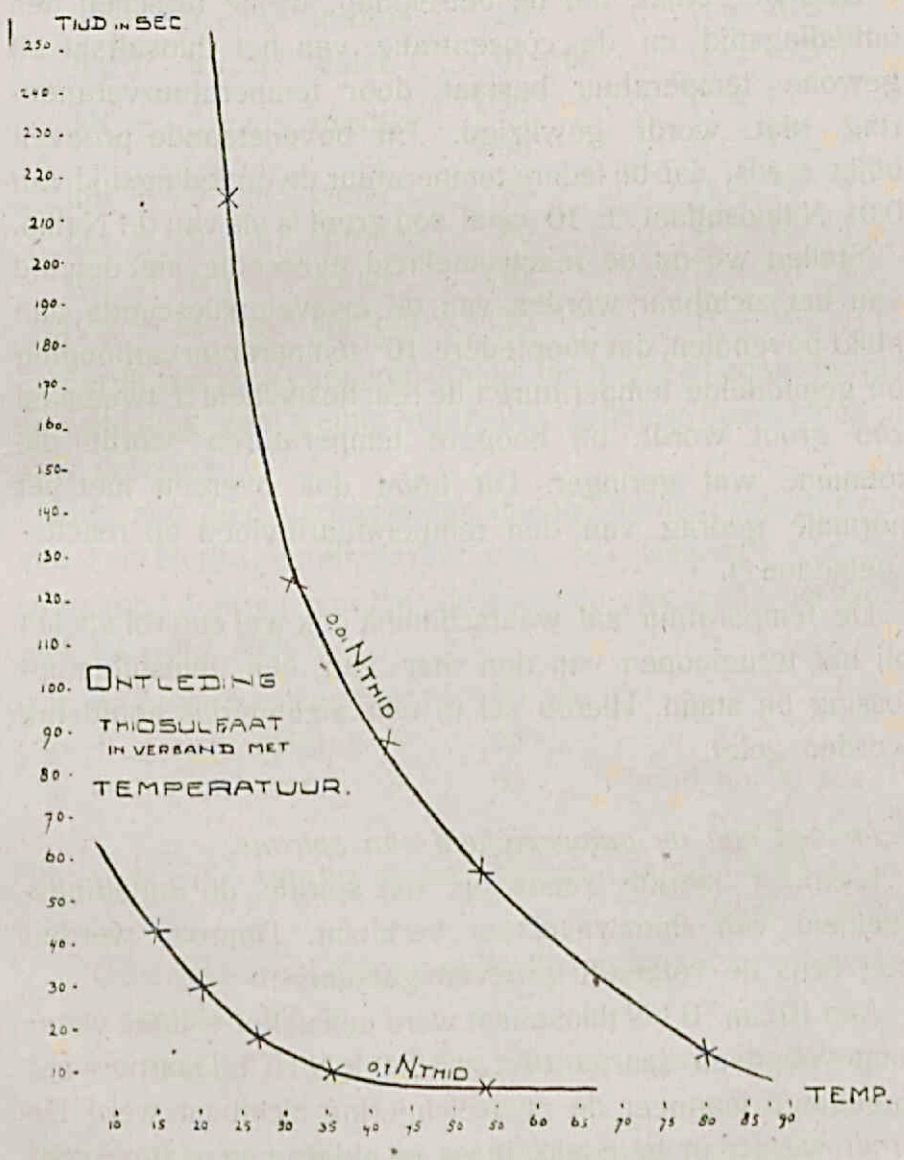
Temperatuur	*Troebelingstijd in seconden*
14,5°	42—43—45
27°—28°	18—19
31°—32°	15
32°—33°	14
36,5°	10—10—11
38°	9—10
54°	5
62°	3
71°	2

Bij de laatste 3 getallen veroorzaakt een kleine fout in de waarneming natuurlijk al een groote relatieve fout.

Proeven met 0,01 N thiosulfaat.

Temperatuur	*Troebelingstijd in seconden*
15°	440-450-460
23°-24°	210-220
31,5°	125
34°	110
39°	95-100
43°	85-90
54°	50-55
60°	40
69°	23-24
81°-82°	17
89°	12

De invloed van de temperatuur op de ontleding van 0,1 N en 0,01 N thiosulfaat wordt overzichtelijk voorgesteld door de onderstaande curve.



Beschouwen we de absolute getallen, dan blijkt, dat de

ontledingssnelheid van thiozwavelzuur toeneemt met de temperatuur en dat natuurlijk de absolute verschillen voortdurend kleiner worden, zooals LANDOLT reeds aangaf.

Evenwel blijkt, dat de betrekking, welke tusschen den ontledingstijd en de concentratie van het thiosulfaat bij gewone temperatuur bestaat, door temperatuurverandering niet wordt gewijzigd. Uit bovenstaande proeven blijkt reeds, dat bij iedere temperatuur de ontledingstijd van 0,01 N thiosulfaat ± 10 maal zoo groot is als van 0,1 N thio.

Stellen we nu de reactiesnelheid evenredig met den tijd van het zichtbaar worden van de zwavelopalescentie dan blijkt bovendien, dat voor iedere 10° temperatuurverhooging bij gemiddelde temperaturen de reactiesnelheid ± tweemaal zoo groot wordt, bij hoogere temperaturen wordt die toename wat geringer. Dit komt dus overeen met het normale gedrag van den temperatuurinvloed op reactiesnelheden [5]).

De temperatuur zal waarschijnlijk ook wel een rol spelen bij het terugloopen van den titer van een thiosulfaatoplossing bij staan. Hierop zal in een afzonderlijk hoofdstuk worden gelet.

Invloed van de aanwezigheid van spiritus.

LANDOLT merkte reeds op, dat spiritus de ontledingssnelheid van thiozwavelzuur verkleint. Daarom werden nog eens de volgende proeven genomen:

Aan 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat werd een zeker volume water toegevoegd en daarna 10 c.m.^{3} ± 0,1 N HCl. Daarna werd nagegaan, wanneer de zwavelsluiering zichtbaar werd. De proef werd dan herhaald, maar in plaats van water werd een gelijk volume sterke spiritus toegevoegd, en werd vóór

het toevoegen van het zoutzuur afgekoeld. Bovendien werd de temperatuur gecontroleerd.

Ia + 2 c.m.³ water	na	67	sec.	(t = 16°)
Ib + 2 c.m.³ spiritus	„	59	„	(t = 16,5°)
IIa + 5 c.m.³ water	„	67—68	„	(t = 16,5°)
IIb + 5 c.m.³ spiritus	„	55	„	(t = 19°)
		58	„	(t = 17°)
IIIa + 10 c.m.³ water	„	93	„	(t = 16°)
IIIb + 10 c.m.³ spiritus	„	90	„	(t = 16°)
IVa + 15 c.m.³ water	„	102	„	(t = 16°)
IVb + 15 c.m.³ spiritus	„	155	„	(t = 16°)

Hieruit zou men opmaken, dat kleine hoeveelheden spiritus de ontleding een weinig versnellen, grootere hoeveelheden haar vertragen.

Men zou dien vertragenden invloed kunnen toeschrijven aan een sterke vermindering van de dissociatie van het zoutzuur, daarom werden de proeven nog eens herhaald met 10 c.m.³ *NHCl.*

Ia + 2 c.m.³ water → na 50 sec.

Ib + 2 c.m.³ spiritus → „ 45 „

IIa + 5 c.m.³ water → „ 53 „ ; bond na 90 sec. 10,42 c.m.³ J.

IIb + 5 c.m.³ spiritus → na 55 sec. ; bond na 90 sec. 10,42 c.m.³ J.

De zwaveltroebeling was bij IIb na 90 sec. veel zwakker dan bij IIa.

IIIa + 10 c.m.³ water → na 68 sec. ; bond na $2^1/_2$ min 10,58 c.m.³ J.

IIIb + 10 c.m.³ spiritus → na 105 sec. bond na $2^1/_2$ min. 10,55 c.m.³ J.

IVa + 15 c.m.^{3} water → na 90 sec.; bond na $2^1/_2$ min. 10,4 c.m.^{3} J.

IVb + 15 c.m.^{3} spiritus → na $2^1/_2$ minuut nog niet troebel; bond toen 10,32 c.m.^{3} J.

Hieruit blijkt, dat de dissociatie van het zoutzuur door de spiritustoevoeging slechts weinig wordt verminderd, daarentegen vermindert de groote concentratie spiritus den dissociatiegraad van het thiozwavelzuur; tevens volgt uit de jodometrische proeven, dat de zwaveltroebeling hier geen voldoende aanwijzing is voor de reactiesnelheid.

Ook oefent de aanwezigheid van spiritus grooten invloed uit op de gevoeligheid van thiosulfaat ten opzichte van zuur. Zoo werd een mengsel van 10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 25 c.m.^{3} water + 5 c.m.^{3} 0,1 N HCl na ± 10 minuten troebel; 10 c.m.^{3} 0,1 N thio 25 c.m.^{3} spiritus + 5 c.m.^{3} 0,1 NHCl was na een uur zwak opalesceerend. Toch heeft er wel ontleding plaats, wat o.a. uit volgende proeven blijkt:

25 c.m.^{3} 0,1 N thio bond $\left.\begin{matrix}24{,}93\\24{,}96\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} J.

Een mengsel van 25 c.m.^{3} 0,1 N thio + 50 c.m.^{3} spiritus + 7 c.m.^{3} 0,1 NHCl was na 15 min. nog niet troebel, de vloeistof bond toen 25,90 c.m.^{3} J. Eigenaardig was het, dat tijdens de titratie een sterke zwaveltroebeling optrad, waarschijnlijk door de verdunning met water en de hiermede gepaard gaande temperatuurverhooging.

Ook uit de volgende proeven blijkt, dat de aanwezigheid van spiritus wel invloed uitoefent op het verloop van de reactie. Bij de volgende proeven werd aan 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat de aangegeven hoeveelheid water of spiritus toegevoegd, daarna 5 c.m.^{3} 0,1 NHCl en na 1 uur werd getitreerd met J.

+ 10 c.m.^{3} water na 1 uur → 10,9 c.m.^{3} J.
+ 10 „ spiritus „ „ „ → 10,8 „ „
+ 20 „ water „ „ „ → 10,6 „ „
+ 20 „ spiritus „ „ „ → 10,1 „ „

Uit deze jodometrische proeven blijkt, dat spiritus de ontledingssnelheid vertraagt.

Bovendien oefent de spiritus een invloed uit op den vorm, waarin de zwavel zich afscheidt.

I. 10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 20 c.m.^{3} water + 3 c.m.^{3} 0,1 NHCl (18 uur gesloten gestaan) bond 10,8 c.m.^{3} J.
II. 10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 20 c.m.^{3} spiritus + 3 c.m.^{3} 0,1 NHCl (18 uur gesloten gestaan) bond 10,1 c.m.^{3} J.

In I had de zwavel zich aan den kolfwand afgezet en wel in amorfen toestand. De vloeistof was helder.

In II was de zwavel in de vloeistof verdeeld, maar bleek ze bij microscopisch onderzoek kristallijn te zijn, en te bestaan uit ruitjes, die met de toppen aan elkaar dakpansgewijze vergroeid waren. Deze kristallen bleken rhombisch te zijn.

Invloed van zouten.

Sven Odén [6]) zegt in zijn monographie over kolloïdale zwavel, dat zelfs geringe hoeveelheden bariumchloride, dat op negatieve kolloïden sterk uitvlokkend werkt, geen invloed heeft op de praecipitatie van de zwavel, die bij de ontleding van thiosulfaat ontstaat. Hij zegt evenwel niets van de kwestie of door de aanwezigheid van zouten de sluiering der vloeistof sneller zichtbaar wordt. Dit werd nu nagegaan. Aan 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat werd 2 c.m.^{3} N electrolytoplossing toegevoegd en daarna 10 c.m.^{3} ± 0,1 N HCl en op de gewone manier beoordeeld.

+ 2 c.m.³ water	→ na	70—70—72 sec.
+ 2 „ N KCl	→ „	65—65 sec.
+ 2 „ N NaCl	→ „	60—58 „
+ 2 „ N LiCl	→ „	65 „
+ 2 „ N AmCl	→ „	55 „
+ 2 „ N $BaCl_2$ (= ½ mol.p.l)	→	52—55 „
+ 2 „ N $CaCl_2$ (= „)	→	52 „
+ 2 „ N $ZnCl_2$ (= „)	→	70 „
+ 2 „ N $AlCl_3$ (= ⅓ „)	→	50 „

Geringe concentraties zouten hebben dus betrekkelijk weinig invloed. Vervolgens werd de invloed nagegaan van grootere concentraties electrolyt. In 10 c.m.³ 0,1 N thio werd zooveel electrolyt opgelost, dat de vloeistof een concentratie van 0,5 N—N—2 N electrolyt bevatte. Na het oplossen werd gewacht met het toevoegen van het zuur, tot de oplossing weer op kamertemperatuur was gekomen. Als ontledend zuur diende 0,2 N HCl, waarvan weer 10 c.m.³ werd gebruikt.

	Blanco	*na 48—45—47 sec.*
NaCl	½ N NaCl	„ 45—48 „
	N „	„ 52 „
	2 N „	„ 50 „
$\frac{Na_2SO_4 10H_2O}{2}$	½ N Na_2SO_4	„ 50—52 „
	N „	„ 55 „
	2 N „	„ 60—65—63 „
$NaNO_3$	½ N $NaNO_3$	„ 45 „
	N „	„ 48 „
	2 N „	„ 56 „

NaH_2PO_4	0,1 N	NaH_2PO_4	na 52—55	sec.
KCl	½ N	KCl	„ 42	„
	N	„	„ 40	„
	2 N	„	„ 45	„ (vaag)
$\frac{K_2SO_4}{2}$	N	K_2SO_4	„ 60	„
	2 N	„	„ 75	„
KNO_3	N	KNO_3	„ 47	„
	2 N	„	„ 55	„
$\frac{CaCl_2\,6\,H_2O}{2}$	N	$CaCl_2$	„ 38	„
	2 N	„	„ 40	„
$\frac{MgSO_4 7\,H_2O}{2}$	N	$MgSO_4$	„ 35	„
	2 N	„	„ 40	„
$\frac{ZnSO_4\,7\,H_2O}{2}$	½ N	$ZnSO_4$	na 60	sec.
	N	„	„ 55	„
$\frac{Zn\,(NO_3)_2}{2}$	½ N	$Zn\,(NO_3)_2$	„ 48 „ 44	„ „
$\frac{Al_2(SO_4)_3 18 H_2O}{3}$	½ N	$Al_2\,(SO_4)_3$	„ 35	„

(daar Aluminiumsulfaat opgelost in thiosulfaat, dit laatste reeds ontleedde door de zure reactie, werd het opgelost in het zoutzuur en dit mengsel bij de thiosulfaatoplossing gegoten).

$\frac{Al\,[NO_3]_3}{3}$	½ N	$Al\,(NO_3)_3$	na 33	sec.
	N	„	„ 28	„

Uit deze tabel blijkt, dat zoowel de waardigheid der kationen als die der anionen een rol speelt. Wordt de waardigheid der kationen grooter (b.v. K—Ca—Al), dan is de zwaveltroebeling veel sneller zichtbaar. Wordt de waardigheid der anionen grooter (b.v. Cl—SO_4 of NO_3—SO_4) dan wordt de opalescentie der vloeistof eerst na langeren tijd zichtbaar.

Uit de volgende titraties blijkt, dat ook hier weer het zichtbaar worden der opalescentie geen verband houdt met de reactiesnelheid:

10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 10 c.m.^{3} 0,2 N HCl na 2 min. → 10,2 c.m.^{3} 0,1 N J.

10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 1,05 gr. Na_2SO_4 10 H_2O + 10 c.m.^{3} 0,2 N HCl na 2 min. → 10,2 c.m.^{3} 0,1 N J.

10 c.m.^{3} 0,1 N thio + 1,25 gr. $MgSO_4$ 7 H_2O + 10 c.m.^{3} 0,2 N HCl na 2 min. → 10,2 c.m.^{3} 0,1 N J.

Ik dacht, dat de toevoeging van een beschermkolloid ook nog invloed zou uitoefenen op de snelheid der optredende zwaveltroebeling. Het bleek evenwel, dat noch de toevoeging van een geringe hoeveelheid eiwitoplossing, noch van een amylumoplossing eenigen invloed uitoefende.

LITERATUUROVERZICHT HOOFDSTUK II.

1) v. Oettingen. Zeitschr. f. physik. Chem. *33*, 1 (1900).
2) Holleman. Rec. d. trav. chim. *14*, 71 (1905).
3) Schoorl. Pharm. Weekbl. *41*, 865 (1904).
4) Landolt. Ber. d. deutsch. chem. Ges. *16*, 2958 (1883).
5) Plotnikow. Zeitschr. f. physik. Chem. *53*, 609 (1905).
6) Sven Odén. Der Kolloïde Schwefel, Upsala 1912.

HOOFDSTUK III.

De reactie van Natriumthiosulfaat met jodium.

Als men jodium met thiosulfaat of omgekeerd titreert, maakt men gebruik van de volgende reactie: [1*])

$$2\,Na_2\,S_2\,O_3 + J_2 \rightarrow Na_2\,S_4\,O_6 + 2\,Na\,J.$$

Het is evenwel ook mogelijk, dat thiosulfaat nog verder geoxydeerd wordt en wel tot den hoogsten oxydatietrap: sulfaat. Gebruikt men n.l. een oxydans, dat sterker oxydeerend werkt dan jood, b.v. broom, dan is dit reeds in staat om het thiosulfaat tot sulfaat te oxydeeren. Evenwel kan het jodium onder bepaalde omstandigheden thiosulfaat ook tot sulfaat oxydeeren, en wel gebeurt dit in alkalische oplossing. De reactie, volgens welke deze oxydatie verloopt, kan a.v. voorgesteld worden:

$$S_2\,O_3'' + 4\,J_2 + 10\,OH' \rightarrow 2\,SO_4'' + 8\,J' + 5\,H_2\,O.$$

Deze oxydatie is dus sterk afhankelijk van de hydroxylionenconcentratie. Dat het jodium in alkalische oplossing sterker oxydeerend werkt dan in zure oplossing, is hieraan toe te schrijven, dat het jodium met de hydroxylionen J O H vormt en nu is de oxydatiepotentiaal van een J O H-oplossing veel grooter dan van jodium. Het is dus te ver-

[1*]) Zie noot pag. 48.

wachten, dat het J O H het thiosulfaat oxydeert tot sulfaat. Dan moeten we ons de plaatsvindende reactie a.v. voorstellen:

$$J_2 + O H' \leftrightarrows H O J + J'.$$

$$4 J O H + S_2 O_3'' + 2 O H' \rightarrow 2 SO_4'' + 4 J' + 3 H_2 O.$$

De vraag is nu, bij welke hydroxylionenconcentratie hebben we reeds last van deze storende bijreactie, en is het ook mogelijk om de laatstgenoemde oxydatie quantitatief te laten verloopen.

Topf [1]) had reeds uitvoerig aangetoond, dat thiosulfaat door jodium in alkalische- en zelfs in bicarbonaatoplossing gedeeltelijk tot sulfaat wordt geoxydeerd. Toch zijn later nog dikwijls titraties van thiosulfaat met jodium beschreven die geschieden onder omstandigheden, welke volgens Topf niet geoorloofd zijn [2]).

Omgekeerd is reeds herhaaldelijk opnieuw de aandacht gevestigd op de door Topf genoemde foutbronnen. De auteurs schenen evenwel het stuk van Topf niet te kennen [3]), of vonden de verklaring volgens Topf niet voldoende [4]). Topf had nu reeds aangetoond:

1e. dat speciaal het onderjodigzuur het thiosulfaat tot sulfaat oxydeert. Jodaat is niet in staat om het thiosulfaat te oxydeeren;

2e. dat juist het thiosulfaat direct tot sulfaat wordt geoxydeerd en niet het ontstane tetrathionaat. De oxydatie van tetrathionaat door jodium in alkalische oplossing tot sulfaat verloopt n.l. veel langzamer. Dit is in overeenstemming met de z g. Reguliergesetz van Skrabal [5]), die zegt, dat bij kleine reactiesnelheid stabiele, bij groote snelheid minder stabiele producten worden gevormd. Is éénmaal het minder stabiele product gevormd, dan verloopt de

verdere reactie onder vorming van het stabiele product zeer vertraagd. Een fraaie bevestiging van deze wet levert de reactie van jodium met thiosulfaat. In neutrale en zure oplossing is de reactiesnelheid zoo groot, dat alleen tetrathionaat wordt gevormd; in alkalische oplossing daarentegen, waarin ze, zooals ABEL [6]) ook heeft aangetoond, veel langzamer met elkaar reageeren, ontstaat het stabiele sulfaat en wel: *niet* via het tetrathionaat.

Eigen proeven.

a. Reactie jodium met thiosulfaat in neutraal milieu.

In de eerste plaats werd nagegaan, of thiosulfaat met jodium in neutrale oplossing steeds reageeren onder vorming van tetrathionaat, zonder dat de bijreactie merkbaar verloopt.

Eerst werden daarom titraties uitgevoerd met geconcentreerde oplossingen der reagentia, n.l. met N thiosulfaat en N jodiumoplossing in joodkalium.

Het thiosulfaat was bereid uit een zout, dat driemaal uit water was omgekristalliseerd en dat sulfaatvrij was. De oplossing werd gemaakt met neutraal water. De gebruikte jodiumoplossing was bereid uit geresublimeerd jodium, waarin geen andere halogenen aantoonbaar waren. Het joodkalium, dat diende om het jodium op te lossen, was voor de proef geneutraliseerd met 0,1 N zwavelzuur op methylrood. De meeste soorten joodkalium, die in den handel voorkomen, reageeren namelijk alkalisch op phenolphtaleïne, zoodat in de oplossing van het jodium in de geconcentreerde joodkalium een vrij groote hydroxylionenconcentratie aanwezig kan zijn (Zie onder).

25 c.m.^{3} der N joodoplossing werd nu getitreerd met de N thio-oplossing; hiervan was $\left\{\begin{matrix}25{,}02\\25{,}03\end{matrix}\right.$ c.m.^{3} noodig.

De reactie der vloeistof was na de titratie neutraal op methylrood, terwijl met bariumnitraatoplossing ook na 15 minuten staan geen sulfaat aantoonbaar was. De oplossingen werden nu tienmaal verdund, en de proeven herhaald. De resultaten waren juist dezelfde.

In neutrale oplossing verloopt de reactie dus volkomen volgens de vergelijking

$$2\ Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ.$$

De proeven werden nu ook nog uitgevoerd met een normaaloplossing van jodium in joodkalium, welk laatste zout in waterige oplossing alkalisch reageerde op phenolphtaleïne. Deze joodkaliumoplossing werd vóór de proef niet geneutraliseerd. 25 c.m.^{3} eener N-oplossing van deze joodkalium bond 0,2 c.m.^{3} 0,1 N HCl op phenolphtaleïne. Door de titratie te vervolgen op dimethylgeel bleek, dat de alkalische reactie veroorzaakt werd door alkalicarbonaat. 25 c.m.^{3} eener N-oplossing van jodium met behulp van deze joodkalium bereid bond 25 c.m.^{3} N-thio. Het verschil in titercijfer met de bovenstaande proeven is dus practisch nihil. Toch bleek, door naderhand met bariumnitraat te reageeren, dat er een spoor sulfaat was gevormd.

Bovendien werden de proeven weer herhaald met 0,1 N-oplossingen; na afloop der titraties was geen sulfaat aantoonbaar. Uit deze proeven blijkt dus, dat men practisch gerust kan rekenen, dat de reactie tusschen thiosulfaat en jodium in „neutrale" oplossing steeds normaal verloopt, onverschillig of het gebruikte joodkalium een weinig alkalisch reageert op phenolphtaleïne.

Volgens PICKERING[7]) verloopt de reactie tusschen thiosulfaat en jodium bij hoogere temperatuur ook in neutrale oplossing abnormaal, daar er volgens hem dan ook sulfaat wordt gevormd. Ik kon dit niet bevestigen. 25 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat werd tot koken verwarmd en daarna met 0,1 N jood getitreerd. Gebonden werd 25,02 c.m.^{3} 0,1 N J, naderhand was geen sulfaat aantoonbaar.

Bij deze proeven was steeds een overmaat joodkalium aanwezig om het jodium in oplossing te houden. Daar de oxydatiepotentiaal van jodium door joodionen verlaagd wordt, heb ik nog eens nagegaan, of de reactie tusschen jodium en thiosulfaat abnormaal verloopt, wanneer men een spiritueuze joodoplossing zonder jodide met thiosulfaat titreert. De oplossing van het jodium in spiritus werd direct na de bereiding met thiosulfaat getitreerd, daar ze anders door ontleding aan het licht een geringe hoeveelheid jodide vormt. Na afloop der titratie (voor 2 c.m.^{3} der spiritueuze oplossing was 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat noodig) was de reactie op dimethylgeel zeer zwak zuur ($p_H = 4$); met bariumnitraat was een geringe maar duidelijke hoeveelheid sulfaat aantoonbaar.

Daar tijdens de titratie jodide ontstaat, kan het jodium zijn sterker oxydeerende werking dus alleen maar in 't begin van de titratie uitoefenen.

b. Reactieverloop in zwak-alkalische oplossing.

Zooals reeds is opgemerkt, wordt in zwak-alkalische oplossing een deel van het thiosulfaat direct tot sulfaat geoxydeerd, en wel geschiedt dit niet via het tetrathionaat. Tetrathionaat wordt in alkalische oplossing door jodium zeer langzaam tot sulfaat geoxydeerd; het is zelfs zeer

waarschijnlijk, dat deze oxydatie berust op de werking van het jodium op de hydrolyseproducten van het tetrathionaat (Zie ABEL).

Dat het thiosulfaat in alkalische oplossing direct tot sulfaat wordt geoxydeerd, volgt reeds uit enkele eenvoudige proeven:

I. 25 c.m.^{3} 0,1 N J bond 25,02 c.m.^{3} 0,1 N thio

II. 25 c.m.^{3} 0,1 N J + 2 gr. $NaHCO_3$ bond 22,5 c.m.^{3} 0,1 N thio.

Na de titratie van I werd opnieuw 25 c.m.^{3} 0,1 N J toegevoegd en bovendien 2 gr. $NaHCO_3$. Daarna liet ik de vloeistof in een Erlenmeyer met ingeslepen stop 10 minuten gesloten staan en titreerde de overmaat jodium na aanzuren met 10 c.m.^{3} 4 N azijnzuur met 0,1 N thiosulfaat terug.

Verbruikt werd 24,7 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat. Met bariumnitraat was slechts een spoor sulfaat aantoonbaar. Hieruit volgt dus, dat het tetrathionaat in bicarbonaatoplossing zeer langzaam tot sulfaat wordt geoxydeerd. Dit volgt ook nog uit de volgende proef. Bij 25 c.m.^{3} 0,1 N J werd 2 gr. $NaHCO_3$ en 10 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat gevoegd, daarna liet ik 10 minuten gesloten staan en titreerde verder met 0,1 N thiosulfaat. Gebonden werd 22,2 c.m.^{3} 0,1 N thio. Bij deze proef was niet merkbaar tetrathionaat tot sulfaat geoxydeerd, maar alleen een deel van het thiosulfaat.

De oxydatie van het thiosulfaat tot sulfaat is afhankelijk:

1e. van de hydroxylionenconcentratie;
2e. van de concentratie van het jodium;
3e. waarschijnlijk ook van het milieu, waarin getitreerd wordt.

Tusschen de eerste twee invloeden bestaat weer een verband, daar de oxydatie van het thiosulfaat tot sulfaat is toe te schrijven aan het HOJ. Nu wordt de concentratie van het HOJ beheerscht door de jodium-, de hydroxylionen- en joodionen-concentratie, en wel a. v.:

$$J_2 + OH' \leftrightarrows HOJ + J'.$$

Quantitatief wordt dit verband voorgesteld door de vergelijking [8]):

$$\frac{[J'] \times [HOJ]}{[J_2] \times [OH']} = 3{,}6 \times 10.$$

Toch is het zeer moeilijk, om den invloed van J_2 en OH' afzonderlijk na te gaan op de oxydatie van thiosulfaat tot sulfaat, daar het HOJ in alkalische oplossing onbestendig is en overgaat in joodzuur, terwijl de reactiesnelheid van de oxydatie van thiosulfaat tot sulfaat slechts gering is. Daar bovendien nog een deel van het thiosulfaat tot tetrathionaat wordt geoxydeerd, weet men in zulk een samengesteld mengsel slechts weinig van de concentraties van de met elkaar reageerende stoffen. Uit de volgende proeven blijkt de invloed van de hoeveelheid bicarbonaat:

I.	25 c.m.³ 0,1 N J bond		→ 25,02 c.m.³ 0,1 N thio
II.	„ „	+ 0,5 gr. $NaHCO_3$	→ 23,95 „ „ „ (langzaam getitreerd)
III.	„ „	+ 1 „ „	→ 23,85 c.m.³ 0,1 N thio (snel getitreerd)
IV.	„ „	+ 2 „ „	→ 22,6 c.m.³ 0,1 N thio
V.	„ „	+ 3 „ „	→ 21,0 „ „ „

De reactie der vloeistof was na afloop der titratie bij II zuur op phenolphtaleïne, bij III, IV en V zeer zwak alkalisch. De titercijfers waren ook afhankelijk van de snelheid, waarmee het thiosulfaat bijgedruppeld werd. Wanneer snel werd getitreerd, werd meer thiosulfaat verbruikt, wat verklaard wordt door het feit, dat de oxydatie tot sulfaat slechts langzaam verloopt.

Dit blijkt ook uit de volgende proeven: Bij 25 c.m.^{3} 0,1 N J werd in een wijd bekerglas in éénmaal 24 c.m.^{3} 0,1 N thio gevoegd en na snel omschudden werd tot het eindpunt getitreerd. Gebonden werd 25,03 c.m.^{3} 0,1 N thio. Ook werd aan 25 c.m.^{3} jodium 2 gr. Na HCO_3 toegevoegd en na het plotseling toevoegen van 24 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat werd omgeschud en aangezuurd en tot het eindpunt getitreerd. Gebonden werd 24,82 c.m.^{3} 0,1 N thio. Er was slechts een spoor sulfaat gevormd.

Ofschoon de hydroxylionenconcentratie in een bicarbonaatoplossing slechts weinig afhankelijk is van de concentratie van het zout, heeft de concentratie toch grooten invloed op de oxydatie van het thiosulfaat. Dit wordt hierdoor verklaard, dat bij de oxydatie van thiosulfaat tot sulfaat hydroxylionen verdwijnen, waarbij dus koolzuur ontstaat. Nu is de waterstofionenconcentratie in een koolzuur-bicarbonaatmengsel bijna omgekeerd evenredig met het bicarbonaatgehalte, zoodat de hydroxylionenconcentratie tijdens de titratie grooter blijft, naarmate het bicarbonaatgehalte grooter is.

Uit onderstaand lijstje volgt de invloed van andere alkalisch reageerende zouten:

25 c.m.^{3} 0,1 N J + 25 c.m.^{3} 0,2 mol. $NaHCO_3$ bond
→ 24,38 c.m.^{3} 0,1 N thio
„ + 25 „ 0,2 „ Na_2HPO_4 bond
→ 24,42 „ „
„ + 25 „ 0,2 „ $Na_2B_4O_7$ bond
→ 23,22 „ „

Wanneer na de titratie werd aangezuurd met zwavelzuur, kwam geen jodium vrij; er is dus noch hypojodiet noch jodaat gevormd.

Ofschoon een secundair-phosphaatoplossing sterker alkalisch reageert dan een gelijk geconcentreerde bicarbonaatoplossing, is de invloed van dit zout op de bijreactie toch geringer. Waarschijnlijk werkt het phosphaat vertragend op de snelheid van de bijreactie. De borax-oplossing reageert sterker alkalisch dan de bicarbonaat-oplossing, er wordt dan ook meer thiosulfaat tot sulfaat geoxydeerd.

In oplossingen van ammoniumcarbonaat verloopt de bijreactie voor een veel grooter bedrag. Ammoniumcarbonaatoplossingen reageeren amphoteer en ofschoon de hydroxylionenconcentratie vrij gering is, binden ze veel zuur vóór de reactie op phenolphtaleïne neutraal is.

Bovendien is volgens ORTON en BLACKMAN[9]) ammoniumhypojodiet veel bestendiger dan alkalihypojodieten.

10 c.m.^{3} 2 N ammoniumcarbonaat + 25 c.m.^{3} water reageert sterk alkalisch op phenolphtaleïne, evenwel is de kleur nog niet maximaal; $p_H = \pm 9{,}5$. Deze oplossing bindt ± 5 c.m.^{3} N-zuur tot de kleur op phenolphtaleïne zuur is De omslag is zeer vaag.

	Gebonden thio	Na de titratie aangezuurd met H_2SO_4
25 c.m.³ 0,1 N J + 2 c.m.³ 2N ammoniumcarbonaat	18,22 c.m.³ 0,1 N	spoor J vrij
25 c.m.³ 0,1 N J + 5 c.m.³ 2N ammoniumcarbonaat	15,65 / 15,7 „ „	bindt nog 0,25 c.m.³ 0,1 N thio / „ „ 0,2 „ „ „
25 c.m.³ 0,1 N J + 10 c.m.³ 2N ammoniumcarbonaat	15,5 „ „	„ „ 0,2 „ „ „

Daar er na het aanzuren weer jodium vrij komt, is er dus na de titratie nog een deel van het jodium als hypojodiet aanwezig of is dit omgezet in jodaat. Wanneer men nu een mengsel van 25 c.m.³ 0,1 N jodium en 10 c.m.³ 2 N ammoniumcarbonaat met 0,1 N As_2O_3-oplossing titreert, vindt men hetzelfde titercijfer als in neutrale oplossing. Daar nu As_2O_3 niet door jodaat tot As_2O_5 wordt geoxydeerd, blijkt uit deze proef, dat bij de analoge proeven met thiosulfaat nog een deel hypojodiet aan het einde van de titratie aanwezig is. Hieruit volgt dan weer, dat de reactie tusschen hypojodiet en thiosulfaat een merkbare tijdreactie is.

Ook werden proeven genomen met mengsels van natriumbicarbonaat-carbonaat, welke bereid waren uit molairoplossingen der zouten.

	Gebonden thio	Na de titratie aangezuurd met zwavelzuur
25 c.m.³ + 10 c.m.³ mengsel $NaHCO_3$ 8 : Na_2CO_3 2	21,6 c.m.³ 0,1 N	geen jodium vrij
25 c.m.³ + 10 c.m.³ mengsel $NaHCO_3$ 5 : Na_2CO_3 5	20,2 „	„ „ „
25 c.m.³ + 10 c.m.³ mengsel $NaHCO_3$ 2 : Na_2CO_3 8	10,3 „	jodium vrij, bindt 0,45 c.m.³ 0,1 N thio

Uit analoge proeven met As_2O_3-oplossingen bleek, dat ook in het laatste mengsel nog geen jodaat gevormd was, dus ook hier was aan het einde der titratie nog een deel hypojodiet aanwezig, dat nog niet oxydeerend op thiosulfaat had gewerkt. Uit al deze voorbeelden blijkt dus, dat de bijreactie méér verloopt, naarmate de reactie sterker alkalisch is.

Uit practisch oogpunt is het nu van belang, om juist de kleinste waterstofionenconcentratie te leeren kennen, waarbij de bijreactie nog niet merkbaar verloopt. Dit werd nagegaan met mengsels van primair en secundair phosphaat (± 0,1 N), waarvan de waterstofionenconcentratie bekend is. Het bleek, dat bij een waterstofexponent 7,6 de bijreactie niet merkbaar meer verloopt en men nu dezelfde titercijfers krijgt als in neutrale oplossing.

Verder bleek, dat in een verzadigde koolzuuroplossing, welke een groote overmaat bicarbonaat bevat, de bijreactie nog wel verloopt.

Bij 25 c.m.^{3} 0,1 N jood werd 2 gr. Na HCO_3 en 4 druppels 4 N azijnzuur gevoegd, nu werd getitreerd met thiosulfaat, gebonden werd 24,7 c.m.^{3} 0,1 N; bovendien was naderhand na aanzuren met azijnzuur een spoor sulfaat aantoonbaar. p_H was in het oorspronkelijke mengsel van bicarbonaat en azijnzuur 7,9. Uit deze proeven blijkt dus, dat men een zure vloeistof moet neutraliseeren met secundair natriumphosphaat en niet met bicarbonaat, als jodium in neutrale oplossing moet worden teruggetitreerd.

Tot nu toe zijn we steeds uitgegaan van het geval, dat het jodium in de kolf getitreerd wordt met thiosulfaat. Anders wordt het geval, wanneer omgekeerd wordt gehandeld en het thiosulfaat met jodium wordt getitreerd.

Noch bicarbonaat, noch secundair phosphaat of borax veroorzaken een storing. Zelfs in sterker alkalische oplossing verloopt de bijreactie veel minder. Zoo bond 25 c.m.^{3} 0,1 N J + 5 c.m.^{3} 2 N Na_2CO_3 → 15,75 c.m.^{3} 0,1 N thio; omgekeerd bond 25 c.m.^{3} 0,1 N thio + 5 c.m.^{3} 2 N Na_2CO_3 → 27,6 c.m.^{3} 0,1 N jodium. Aan het einde der titratie werd het jodium slechts langzaam opgenomen. Daar een natriumcarbonaatoplossing zelf ook een weinig J bindt (5 c.m.^{3} 2 N-oplossing met 25 c.m.^{3} water bindt ± 0,5 c.m.^{3} 0,1 N J), verloopt de bijreactie slechts voor een gering bedrag. Zuurt men voor het eindpunt aan, dan is de fout nog geringer:

25 c.m.^{3} 0,1 N thio + 5 c.m.^{3} 2 N Na_2CO_3 + 24 c.m.^{3} 0,1 N J, daarna aangezuurd: er werd nog 2,5 c.m.^{3} 0,1 N J gebonden.

25 c.m.^{3} 0,1 N thio + 5 c.m.^{3} 2 N Na_2CO_3 + 16 c.m.^{3} 0,1 N J, daarna aangezuurd: er werd nog 9,5 c.m.^{3} 0,1 N J gebonden.

In beide gevallen was slechts weinig sulfaat gevormd.

De verklaring van het feit, dat de bijreactie voor een veel geringer bedrag verloopt, is natuurlijk deze, dat de hydroxylionen niet met een overmaat jodium in aanraking zijn, zoodat er slechts weinig HOJ kan worden gevormd.

c. Reactie tusschen jodium en thiosulfaat in sterk alkalische oplossing.

Zooals we gezien hebben, wordt bij de titratie van een zwak-alkalische joodoplossing met thiosulfaat een deel van dit laatste door het hypojodiet tot sulfaat geoxydeerd. De vraag is nu, of het mogelijk is, deze reactie quantitatief te laten verloopen. Zooals boven reeds is opgemerkt, verloopt de oxydatiereactie tot sulfaat vrij langzaam, ter-

wijl bovendien in sterk alkalische oplossing het hypojodiet snel in jodaat wordt omgezet. Het ligt daarom voor de hand, om voor de oxydatie van het thiosulfaat tot sulfaat in sterk alkalische oplossing een voldoende overmaat jodium te gebruiken. De oxydatiereactie van thiosulfaat tot sulfaat kan door de volgende vergelijking worden voorgesteld:

$$S_2O_3'' + 4\ J_2 + 10\ OH' \rightarrow 2\ SO_4'' + 8\ J' + 5\ H_2O.$$

De reactie zal dus sneller verloopen, naarmate de hydroxylionenconcentratie grooter is. Bovendien volgt uit het reeds boven opgemerkte, dat men de titratie het best uitvoert, door het jodium bij de alkalische thiosulfaatoplossing te laten loopen, daar anders het jodium te snel in jodaat wordt omgezet. Men voegt dan een overmaat jodiumoplossing toe, en titreert na staan den overmaat na aanzuren met thiosulfaat terug. ABEL had reeds verschillende proeven genomen, om het verband tusschen de reactiesnelheid en de hydroxylionenconcentratie na te gaan. Ik heb ook nog vele proeven genomen, het bleek me, dat men het beste kan werken in een oplossing, die ± éénmaal normaal loog bevat. Men behoeft dan slechts een geringe overmaat jodium te nemen en kan reeds na 5 minuten staan aanzuren en direct daarop de overmaat jodium terugtitreeren. Uit het volgende voorbeeld blijkt, dat de titratie dan goede resultaten levert: bij 25 c.m.^{3} 0,01 N thio werd 10 c.m.^{3} 4 N natronloog en 25 c.m^3. 0,1 N joodoplossing gevoegd. Na 5 minuten staan werd met 12 c.m.^{3} 4 N zwavelzuur aangezuurd en de overmaat jodium met 0,1 N thiosulfaat teruggetitreerd. Noodig was hiervoor $\left.\begin{matrix}5{,}02\\5{,}05\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,1 N thio Gebonden was dus $\left.\begin{matrix}19{,}98\\19{,}95\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,1 N jood, terwijl dit bedrag theo-

retisch 20 c.m.^{3} zou moeten zijn, wanneer het thiosulfaat quantitatief tot sulfaat was geoxydeerd. Op te merken is nog, dat 1 aequivalent jodium in alkalische oplossing overeenkomt met $^1/_8$ gram-molecuul thiosulfaat en niet met 1, zooals in neutraal of zuur milieu.

Het gedrag van thiosulfaat ten opzichte van een alkalische joodoplossing heeft ook nog practisch belang, b.v. wanneer men thiosulfaat naast sulfiet of sulfide heeft te bepalen. Men kan dan op de gewone manier eerst in neutrale oplossing met jodium titreeren, en later de titratie in sterk alkalische oplossing op de beschreven manier uitvoeren. Het reactiegewicht van sulfiet of sulfide verandert dan niet, zoodat men uit het meerdere joodverbruik in alkalische oplossing de hoeveelheid thiosulfaat direct kan berekenen.

d. Reactie tusschen jodium en thiosulfaat in zure oplossing.

De reactie tusschen jodium en thiosulfaat verloopt in zure oplossing op dezelfde manier als in neutrale.

Zooals reeds in het hoofdstuk: „de ontleding van thiosulfaat door zuur" is besproken, verloopt deze ontleding langzaam, terwijl de reactie tusschen thiosulfaat en jodium oogenblikkelijk na het mengen quantitatief verloopt [1]). De

---

[1]) In werkelijkheid verloopt de reactie tusschen thiosulfaat en jodium in 2 phasen, hetgeen RASCHIG Ber. *48*, 2088, (1915) aantoonde. Volgens hem kunnen de reacties door volgende vergelijkingen worden voorgesteld:

$$Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na\,J\,S_2O_3 + Na\,J.$$
$$Na\,J\,S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + Na\,J.$$

Het eerste oogenblik na het mengen van jood en thiosulfaat was er n.l. bij overmaat jood een stof aanwezig, die sterker oxydeerend werkte dan jood.

verontrustende opmerking van KEMPF [10]), dat de reactie tusschen thiosulfaat en jodium in zure oplossing gedeeltelijk volgens de volgende vergelijking:

$$S_2O_3'' + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4'' + S + 2HJ$$

plaats grijpt, is dan ook onjuist.

Wel kan men natuurlijk deze reactie provoceeren, door de omstandigheden zoo te kiezen, dat het thiosulfaat door het zuur wordt ontleed, waarbij dan uit 1 mol. thiosulfaat, dat 1 aeq. jodium bindt, 1 mol. SO_2 ontstaat, dat 2 aeq. jodium bindt. Men moet dan het thiosulfaat laagsgewijze op de sterk zure joodoplossing laten vloeien, en dan niet omschudden.

Op deze manier en door bovendien nog bij hooge temperatuur (50 à 60°) te werken, kon KEMPF aantoonen, dat bovengenoemde bijreactie plaats heeft. Wanneer men evenwel een sterk zure joodoplossing onder omschudden met thiosulfaat titreert, verloopt de reactie normaal, zooals nog uit de volgende proefjes blijkt:

10 c.m.^{3} 0,1 N J + 30 c.m.^{3} water bindt $\left.\begin{matrix}9{,}98\\10{,}00\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,1 N thio.

10 c.m.^{3} 0,1 N J + 30 c.m.^{3} 30% zwavelz. $\left.\begin{matrix}9{,}98\\9{,}99\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,1 N thio.

De laatste vloeistof was bovendien niet troebel na de titratie, hetgeen wel het geval zou zijn, als de reactie gedeeltelijk volgens de bovengenoemde vergelijking van KEMPF verliep.

LITERATUUROVERZICHT HOOFDSTUK III.

1) TOPF. Zeitschr. f. anal. Chem. *26*, 137 (1887).
2) RUPP. Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. *35*, 3694 (1902).
BECKETT. Analyst *35*, 451 (1910).
3) JÖRGENSEN. Zeitschr. f. anorg. Chem. *19*, 18 (1889).
FOERSTER en GYR. Zeitschr. f. Electrochem. *9*, 1 (1903).
PUCKERER. Chem. Centralbl. 1186 1, (1905).
ASHLEY. Chem. Centralbl. 1047 (1905) I.
BATEY. Analyst *36*, 132 (1911).
4) SALZER. Zeitschr. f. anal. Chem. *31*, 376 (1892).
FRIEDHEIM. Zeitschr. f. anorg. Chem. *4*, 145 (1893).
5) SKRABAL. Monatshefte f. Chem. *32*, 815 (1911).
6) ABEL. Zeitschr. f. anorg. Chem. *74*, 396 (1912).
7) PICKERING. Chem. Centralbl. p. 103, (1880).
8) BRAY. Journ. Americ. Chem. Soc. *33*, 1485 (1911).
9) ORTON en BLACKMANN. Journ. Chem. Soc. *77*, 850 (1900).
10) KEMPF. Zeitschr. f. angew. Chem. *30*, 71 (1917).

HOOFDSTUK IV.

Het stellen van Natriumthiosulfaatoplossingen.

Stellen. Onder stellen of het bepalen van den titer eener vloeistof heeft men te verstaan de bepaling der normaliteit met een direct afgewogen hoeveelheid oerstof. Het maken eener oplossing van bekend gehalte eener oerstof met behulp van een maatkolf en het daaruit afpipeteeren is af te keuren, daar men dan kans loopt, dat men bij de bepaling een afwijking maakt, veroorzaakt door de som van drie kleine fouten, n.l. de fout in de weging, de fout in de maatkolf en in de pipet.

In 't algemeen kan men bij het stellen eener vloeistof een nauwkeurigheid eischen van 2 $^0/_{00}$ afwijking, bij zorgvuldig werken met groote volumina kan men met geschikte oerstoffen eischen, dat de afwijking niet meer dan 1$^0/_{00}$ bedraagt. Wanneer men nu nagaat, dat men practisch gewoonlijk werkt met buretten van 50 c.m.^{3} en dat men bij het wegen een fout maakt van hoogstens 0,5 m.gr., dan moet men bij gebruik van 50 c.m.^{3} der te stellen vloeistof minstens 250 m.gr. van de oerstof afwegen, om de zekerheid te hebben, dat men niet reeds bij het wegen een fout maakt grooter dan 2 $^0/_{00}$. Zoo bedraagt

het reactiegewicht van kaliumbromaat 27,828; wanneer men dus 50 c.m.^{3} eener 0,1 N thiosulfaatoplossing hierop wil stellen, moet men 111,31 m.gr. kaliumbromaat afwegen. Volgens het bovenstaande is dit veel te weinig, daar men dan door de weging reeds een te groote fout kan maken. Zoo heb ik bij het stellen van een thiosulfaatoplossing met een direct afgewogen hoeveelheid bromaat wel onderlinge verschillen gekregen van 8 $^0/_{00}$, wanneer het titercijfer $\pm$ 50 c.m.^{3} was. Hier was dus waarschijnlijk de fout in de weging nog vermeerderd met de fout, gemaakt bij de aflezing der buret [1*]). Wil men dus het kaliumbromaat, dat overigens wat zijn zuiverheid betreft een zeer geschikte oerstof is, gebruiken (door omkristalliseeren is het gemakkelijk zuiver te krijgen), dan moet men de bovengenoemde fout maken en een oplossing van bekend gehalte bereiden in een maatkolf en hieruit bepaalde volumina pipeteeren.

Om dezelfde reden als genoemd voor kaliumbromaat mag men ook geen kaliumjodaat en kaliumbijodaat gebruiken voor het stellen van 50 c.m.^{3} of minder eener 0,1 N thiosulfaatoplossing.

Wat de zuiverheid van deze praeparaten aangaat, is te vermelden, dat kaliumbromaat en kaliumjodaat door omkristalliseeren voldoende zuiver zijn te krijgen; bij kaliumbijodaat heeft men daarentegen steeds kans, dat het óf een weinig jodaat, óf een weinig vrij joodzuur bevat [1]). Daar deze verontreinigingen qualitatief niet aan te toonen zijn en het reactiegewicht van kaliumbijodaat klein is, n.l.

1*) Misschien speelt ook de reactiesnelheid een rol.
Zie hierover BURCHARD. Zeitschr. f. physik. Chem. *2*, 796 (1888).

$^1/_{12}$ gram-molecuul, is het gebruik van kaliumbijodaat als oerstof voor het stellen van thiosulfaat af te keuren.

Bij het volgende onderzoek is speciaal nog eens nagegaan of kaliumbichromaat als oerstof voor het stellen van thiosulfaat is te gebruiken. De werking van het bichromaat werd via zwavelzuur en K J nagegaan op een thiosulfaatoplossing van nauwkeurig bekend gehalte, terwijl de resultaten bovendien vergeleken werden met die, verkregen met enkele andere oerstoffen.

Reactiegewichten. De reactiegewichten werden berekend uit de moleculairgewichten. De atoomgewichten zijn ontleend aan de opgave van atoomgewichten van 1916 volgens de internationale commissie. Daar deze atoomgewichten berekend zijn voor wegingen in het luchtledige, moet een correctie worden aangebracht voor weging in de lucht.

Het moleculairvolume werd verminderd met het volume van de messinggewichten van 1 grammolecuul der stof (als s.g. van messinggewichten werd 8,4 aangenomen), en het verkregen volume in c.m.^{3} werd vermenigvuldigd met 1,23 (dit is het gewicht van 1 c.m.^{3} lucht in m.gr. bij normale temperatuur, druk en vochtigheidstoestand). Het product geeft het aantal m.gr., dat als correctie afgetrokken moet worden van het moleculairgewicht, berekend volgens de internationale atoomgewichtstabel. Op deze manier krijgt men het rationeele moleculairgewicht, waaruit men op de gewone manier het reactiegewicht kan berekenen.

Bespreking der gebruikte oerstoffen.

Kaliumbichromaat.

Zulkowski [2]) heeft het eerst aangeraden, het gemakke-

lijk te zuiveren kaliumbichromaat als oerstof te gebruiken in plaats van jodium. Het reactiegewicht is $^1/_6$ grammolecuul. Bij de berekening van het rationeele moleculairgewicht werd een s.g. van 2,702 aangenomen, welke opgave ontleend is aan GMELIN-KRAUT [3]).

Het op de boven beschreven manier berekende aequivalentgewicht bedraagt dan 49,012 in plaats van 49,03, welke laatste waarde men vindt bij gebruik van de atoomgewichten zonder correctie. Bij gewone titraties maakt dit verschil van 0,4 $^0/_{00}$ in aequivalentgewicht niets uit, bij zeer nauwkeurige titraties daarentegen wel.

Een zure oplossing van kaliumbichromaat maakt uit joodkalium jodium vrij.

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KJ + 7\ H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4\ K_2SO_4 + + 6\ J + 7\ H_2O.$$

Als de oorspronkelijke concentratie bichromaat niet te klein is, kan men het jodium direct titreeren met thiosulfaat. Tegen het einde van de titratie, wanneer de vloeistof groen-bruin is geworden, moet men amylum toevoegen om een scherpen omslag waar te nemen. De kleur slaat dan plotseling van donkerblauw-groen naar licht-groen om, welke laatste kleur afkomstig is van het ontstane chromizout.

Met titercijfers van 100 c.m.^{3} en minder kan men op deze wijze op één druppel nauwkeurig titreeren.

Zooals ZULKOWSKI reeds had aangegeven, en door WAGNER [4]) bevestigd werd, levert het gebruik van kaliumbichromaat te hooge waarden. De „meerwaarde" van het bichromaat boven de theoretisch berekende hoeveelheid bedraagt volgens de proeven van WAGNER 3—4,5 $^0/_{00}$. Zelfs vond WAGNER onregelmatige resultaten, wanneer hij hetzelfde bichromaat verschillende malen en op verschillende

tijden jodometrisch titreerde. WAGNER verklaarde de hoogere werking, door aan te nemen, dat het chroomzuur de oxydatie van joodwaterstof door luchtzuurstof katalytisch versnelde. OSTWALD [5]) had n.l. gevonden, dat chroomzuur de reactie tusschen broomzuur en joodwaterstof zeer sterk katalytisch versnelt.

Men mag dus aannemen, zegt WAGNER, dat deze vergrooting van de reactiesnelheid ook plaats heeft tusschen joodwaterstof en zuurstof.

Tegen de opmerkingen van ZULKOWSKI en WAGNER zijn enkele bedenkingen te maken:

1e. WAGNER gebruikte bij zijn proeven steeds een oplossing van bichromaat, welke in een maatkolf was bereid, en waaruit hij steeds met dezelfde pipet pipeteerde. Evenwel zijn zijn titercijfers nooit grooter dan 25 c.m.^{3}, zoodat een afwijking van 0,08 c.m.^{3}, welke de grootste is, die hij bij een serie bepalingen verkreeg, zeer goed te verklaren is door kleine fouten in de aflezing en navloeiing van de buret. Nu veroorzaakt een afwijking van 0,8 c.m.^{3} per 25 c.m.^{3} vloeistof reeds een fout van 3,2 $^0/_{00}$, zoodat WAGNER uit zijn proeven nog niet mag concludeeren, dat de te hooge werking aan een bijreactie is toe te schrijven.

2e. BRUHNS [6]) vestigde er reeds de aandacht op, dat ZULKOWSKI in 1868 het atoomgewicht van chroom aannam van 52,48, terwijl het volgens de internationale opgave van 1916 52,0 bedraagt, dus nu 0,916 $^0/_0$ lager. Daardoor rekent ZULKOWSKI het reactiegewicht van kaliumbichromaat op 4,9197, terwijl het rationeele reactiegewicht nu op 4,9012 wordt berekend, een verschil dus van 3,7 $^0/_{00}$. Hierdoor wordt de werking van het bichromaat ook 3,7 $^0/_{00}$ te hoog gevonden. Berekent men nu de waarden door

ZULKOWSKI gevonden opnieuw, daarbij het rationeele reactiegewicht van 1916 als het juiste aannemende, dan vindt men hoogstens een te veel van 0,1 ‰. Hieruit kan men dus niet concludeeren, dat kaliumbichromaat te hooge waarden levert. WAGNER rekende met een reactiegewicht van 4,9097, waardoor hij ook reeds een te hooge waarde moest vinden van 1,7 ‰. Hieruit volgt dus, dat men noch uit de conclusies van ZULKOWSKI, noch uit die van WAGNER mag besluiten, dat kaliumbichromaat te hooge waarden oplevert.

BRUHNS [6]) had dit ook ingezien, en heeft daarom nog eens een uitvoerig onderzoek verricht over de kwestie der bruikbaarheid van kaliumbichromaat als oerstof. In zijn tweede publicatie [7]) heeft hij speciaal de vraag beantwoord, of de luchtzuurstof werkelijk de reactie tusschen joodwaterstof en zuurstof katalytisch beïnvloedde. Hij voerde de proeven zoowel met luchthoudende, als luchtvrije oplossingen uit (koolzuuratmosfeer), en vond geen verschil. Hiermede heeft hij dus de bewering van WAGNER weerlegd. Bovendien onderzocht hij de werking van verschillende soorten kaliumbichromaat als oerstof, en vond, dat een door hem zelf bereid praeparaat afwijkingen gaf van 0,3 ‰, terwijl een praeparaat van KAHLBAUM een afwijking van 1,1 ‰ gaf van de juiste waarde, welke laatste hij vond door vergelijking met andere oerstoffen.

Het kaliumbichromaat van KAHLBAUM gaf wel een overwaarde van 1,1 ‰, doch het gaf deze overwaarde ook, wanneer het met ferrosulfaat getitreerd werd en met andere oerstoffen werd vergeleken. Het schijnt dus, dat zijn bichromaat een verontreiniging bevatte (CrO_3?), die deze overwaarde veroorzaakte.

Zuiverheid van het kaliumbichromaat.

Volgens KRAUCH [8]) bevat het handelspraeparaat dikwijls aanzienlijke hoeveelheden sulfaat als verontreiniging. Nu kan men voor een onderzoek op sulfaat aan de bichromaatoplossing niet direct bariumnitraat toevoegen, daar dan bariumchromaat neerslaat. Men moet daarom aan de oplossing een sterk zuur toevoegen, om het bariumchromaat in oplossing te houden. Hierdoor wordt evenwel de gevoeligheid der reactie op sulfaat kleiner. Toch kon ik op de volgende manier nog een verontreiniging van sulfaat 1 : 10,000 aantoonen: aan 10 c.m.^{3} eener 5 % kaliumbichromaatoplossing wordt 6 druppels 4 N zoutzuur en 2 c.m.^{3} 0,5 N bariumnitraat toegevoegd en na 5 minuten beoordeeld, of er een troebeling optreedt. Tevens kan men eischen, dat de 5 % oplossing na aanzuren met salpeterzuur met zilvernitraat geen opalescentie geeft. Hierdoor is de aanwezigheid van chloride buitengesloten. Een onderzoek op andere verontreinigingen is qualitatief niet eenvoudig uit te voeren.

Daar het kaliumbichromaat door omkristalliseeren eenvoudig te zuiveren is, is het aan te raden een handelspraeparaat steeds driemaal uit water om te kristalliseeren, alvorens het als oerstof te gebruiken. WAGNER vond, dat in een praeparaat, waaraan hij opzettelijk 5 % sulfaat had toegevoegd, na driemaal omkristalliseeren geen sulfaat meer was aan te toonen. Het bichromaat kristalliseert watervrij en kan bij 100°—120° worden gedroogd, hetgeen practisch voldoende is. Ook kan men het watervrij krijgen door het zeer voorzichtig te smelten. Evenwel is het gebruik van een gasvlam af te keuren, daar bij hooge temperatuur het gesmolten kaliumbichromaat de gassen

oxydeert, en daarbij dus aan gewicht verliest, omdat het zuurstof afstaat en overgaat in chromizout. Zoo vond ik, dat 2 gram van een zuiver praeparaat na vijf minuten gloeien in een porseleinen kroes met deksel een gewichtsafname had van 15 m.gr., terwijl naderhand een groene korst van chromizout in den kroes aanwezig bleek te zijn. Uit opzettelijk ingestelde proeven bleek, dat drogen bij 160° practisch voldoende is. Ik vond na het drogen bij die temperatuur nog een watergehalte van 0,1 $^0/_{00}$ (zie blz. 63). Zoo heb ik een praeparaat bereid, dat diende voor de te beschrijven proeven, door een handelspraeparaat driemaal uit water gestoord om te kristalliseeren en het daarna, na drogen aan de lucht, nog bij 120° in een droogstoof te verwarmen. Een dergelijk praeparaat is practisch watervrij (zie de proeven aan het einde van dit hoofdstuk). Het werd in een glazen stopflesch van gewoon glas bewaard. De flesch was niet hermetisch gesloten. Na 2 jaar staan was het niet veranderd, alleen had het, door het af en toe openen der flesch 0,5 $^0/_{00}$ water door oppervlakte-condensatie aangetrokken, hetgeen onder nog zal blijken. Volkomen watervrij en zuiver krijgt men het praeparaat, door het in een electrischen oven even te smelten.

Als andere oerstoffen, waarmede de werking van het bichromaat werd vergeleken, werden gebruikt:

1e. *Jodium.* Reactiegewicht 12,6907 (in lucht gewogen).

Dit werd op de gewone manier gezuiverd door een handelspraeparaat te mengen met $^2/_5$ deel joodkalium en $^1/_{10}$ deel kalk, en het daarna bij lage temperatuur te sublimeeren. De kristallen werden daarna in een vetvrijen exsiccator boven zwavelzuur gedroogd.

2e. *Oxaalzuur.* Reactiegewicht 6,299 (in lucht gewogen).

Deze stof is door omkristalliseeren uit water gemakkelijk te zuiveren. Bovendien is de zuiverheid daarna nog te controleeren, door een aschgehaltebepaling te verrichten. Het door mij gebruikte oxaalzuur had een aschgehalte, dat kleiner was dan 1 : 10,000. Het zuur is luchtbestendig en bevat steeds bij de verschillende dampspanningen der lucht twee moleculen kristalwater, daar de dampspanning van de verzadigde oplossing relatief 95 % en van het verweerde zout 5 % is. [9])

De reactie, waarvan men nu gebruik maakt, berust hierop, dat waterstofionen met jodide- en jodaationen jodium afscheiden volgens de vergelijking:

$$6\ H^{\cdot} + 5\ J' + JO_3' \rightarrow 3\ J_2 + 3\ H_2O.$$

Tegelijkertijd ontstaat dan het neutrale zout van oxaalzuur. Daar nu oxaalzuur als tweebasisch zuur zeer zwak is, wordt ten slotte de waterstofionenconcentratie zoo klein, dat de omzetting niet quantitatief plaats heeft. Om deze fout op te heffen, kan men volgens BRUHNS [10]) calcium- of magnesium-chloride toevoegen. Hierdoor ontstaat calcium- of magnesiumoxalaat en wordt het oxaalzuur in de aequivalente hoeveelheid zoutzuur omgezet. Volgens een onderzoek door Prof. SCHOORL en mij ingesteld, levert de volgende werkwijze uitstekende resultaten:

Bij 100 c.m.^{3} eener 0,1 N oxaalzuuroplossing voegt men 25 c.m.^{3} eener 1 molair magnesiumchloride-oplossing en 20 c.m.^{3} 3 % kaliumjodaat en 20 c.m.^{3} N-joodkaliumoplossing, en titreert daarna het vrijkomende jodium met thiosulfaat. Tegen het einde van de titratie moet men langzaam titreeren en wachten, tot de kleur niet meer terugloopt. Men

moet er vooral om denken, de reagentia van te voren op vrij zuur of loog te onderzoeken.

De reagentia moeten zoowel op phenolphtaleïne als op dimethylgeel neutraal zijn, d.w.z.: 25 c.m.^{3} der oplossingen moet met 1 druppel 0,1 N loog alkalisch reageeren op phenolphtaleïne en met 1 druppel 0,1 N HCl zuur op dimethylgeel.

3e. *Joodcyaan.* Reactiegewicht 7,645. Deze stof is nooit als oerstof aanbevolen. Toch is ze gemakkelijk zuiver te krijgen. Men mengt een hoeveelheid jodium in een mortier met een kleine overmaat kwikcyanide, zorgt voor goede menging, laat enkele dagen aan het zonlicht staan, waarbij de massa roodbruin wordt door het gevormde kwikjodide en sublimeert daarna bij lage temperatuur (± 40°) in een waterbad het joodcyaan uit. Het vormt dan een witte viltige massa, die uit lange naalden bestaat. Hierin mogen geen roode deeltjes voorkomen van kwikjodide.

Het joodcyaan riekt naar jodium en cyaan, en is zeer giftig. Men moet dus bij het gebruik voorzichtig zijn.

Van de vluchtigheid heeft men bij het afwegen geen last. Zoo had ik in een open weegflesch 764,6 m.gr. afgewogen. Na 5 minuten staan op de balans was het gewicht slechts 0,6 mgr. afgenomen. Uit een gesloten weegflesch zal het dus nog minder vervluchtigen.

De reactie, waarvan men bij toepassing van joodcyaan gebruik maakt, is de volgende:

$$JCN + HJ \leftrightarrows J_2 + HCN.$$

Wanneer men in zure oplossing het ontstane jodium wegneemt met thiosulfaat, verloopt de reactie quantitatief van links naar rechts. De uitvoering der titratie is a.v.: men

lost het joodcyaan in water op, voegt een overmaat joodkalium en zwavelzuur toe en titreert het jodium met thiosulfaat.

Een bezwaar tegen de toepassing van het joodcyaan is, dat het langzaam in water oplost. De viltige massa gaat n.l. naar de oppervlakte, zoodat men lang moet schudden, voor het is opgelost. Daar het joodcyaan uit waterige oplossing vluchtig is, moet men het oplossen in een Erlenmeyerkolf met ingeslepen stop.

Wanneer men evenwel de viltige massa met een weinig alkohol bevochtigt, lost het direct op, zoodat men dan van bovengenoemd bezwaar geen last meer heeft.

Uitvoering der titraties.

Bereid werd 0,1 N oplossing van natriumthiosulfaat. Gebruikt werd een zout, dat driemaal uit water was omgekristalliseerd en op de vroeger beschreven manier was gedroogd.

Van de oerstoffen werd voor iedere titratie telkens zooveel afgewogen, als overeenkwam met ongeveer 100 c.m.^{3} 0,1 N thiosulfaat. De oerstof werd in water opgelost in een Erlenmeyerkolf. De thiosulfaat-oplossing liet ik bijvloeien uit een buret van 100 c.m.^{3}, die van boven een nauwen hals heeft, waarop de nulstreep is aangebracht. Het verdere deel is tot bijna 90 c.m.^{3} buikvormig en de rest is een nauwe cylindrische buis, die van 90—110 c.m.^{3} is gecalibreerd in 0,05 c.m.^{3} en van onderen van een glazen kraan is voorzien. Met deze buret kan men dus tot 0,01 c.m.^{3} met vrij groote nauwkeurigheid schatten. De uitvloeisnelheid bij de titratie was dezelfde als die, waarbij geijkt was. Alle bepalingen zijn bij dezelfde temperatuur verricht, zoodat hiervoor niet behoefde gecorrigeerd te worden.

Als indicator werd 2‰ amylumoplossing, volgens WINKLER geconserveerd, gebruikt.

Afgewogen stof	Hoeveelheid 0,1 N thiosulfaat	Berekende normaliteit der thiosulfaatoplossing	Afwijking ‰	
		Proeven met kaliumbichromaat.		
0,5172 gr.	105,65	0,09988	1,2	gem. 1,0
0,4646 „	94,86	0,09992	0,8	
0,4969 „	101,42	0,09990	1,0	
		Proeven met oxaalzuur.		
0,6464 gr.	102,62	0,10000	0	gem. 0,35
0,6471 „	102,75	0,09991	0,9	
0,6309 „	100,18	0,09998	0,2	
		Proeven met jodium.		
1,2805 gr.	100,93	0,09998	0,2	gem. 0,35
1,2700 „	100,13	0,09995	0,5	
		Proeven met joodcyaan.		
0,7640 gr.	99,98	0,09995	0,5	gem. 0,35
0,7628 „	99,80	0,09998	0,2	

De gemiddelde waarde, gevonden uit de proeven met kaliumbichromaat, ligt dus 0,65 ‰ lager dan die uit de andere proeven. Ofschoon de nauwkeurigheid reeds groot genoeg was, heb ik toch nog getracht de fout op te helderen. Het kaliumbichromaat was n.l. 2 jaar bewaard in een gewone glazen stopflesch, welke nu en dan was geopend. Daardoor was het mogelijk, dat er een spoor oppervlakte-condensatie had plaats gehad. Er werd nu nog een

watergehaltebepaling verricht, door 5 gr. in een porseleinen kroes met deksel bij 160° tot constant gewicht te drogen. Inderdaad was een gewichtsafname te constateeren en wel van 2 m.gr. Dit komt dus overeen met een gehalte van 0,4 $^0/_{00}$ water.

Later werd de proef herhaald, door 5 gr. in een porseleinen kroes in een electrischen oven te verhitten bij 400°; bij deze temperatuur is het zout gesmolten. De gewichtsafname bedroeg 2,5 m.gr., hetgeen dus met 0,5 $^0/_{00}$ water overeenkomt. Dit was waarschijnlijk oorspronkelijk als oppervlakte-condensatiewater aanwezig.

Nemen we deze laatste hoeveelheid in aanmerking bij de genomen proeven, dan vinden we als gemiddelde waarde voor de normaliteit van de thiosulfaatoplossing met de verschillende oerstoffen de volgende waarden:

	Gemiddelde waarde der normaliteit
Kaliumbichromaat	0,09995
Oxaalzuur	0,09999
Jodium	$0,09996^5$
Joodcyaan	$0,09996^5$

Uit deze proeven blijkt, dat het kaliumbichromaat uitstekend als oerstof is te gebruiken, mits men zeker is van de zuiverheid van het praeparaat. Zooals reeds is gezegd, kan men hiervoor het beste instaan, door een handelspraeparaat driemaal uit water om te kristalliseeren.

LITERATUUROVERZICHT HOOFDSTUK IV.

1) J. WAGNER. Habilitationsschrift. Leipzig 1898, p. 59.
LUNGE. Zeitschr. f. angew. Chem. *17*, 195, 225, 265 (1904).
2) ZULKOWSKI. Journ. f. prakt. Chem. *103*, 351 (1868).
3) GMELIN-KRAUT. Handb. d. anorg. Chem. IIIı, 626 (1912).
4) WAGNER. l.c., p. 55.
5) OSTWALD. Zeitschr. f. physik. Chem. *2*, 137 (1888).
6) BRUHNS. Journ. f. prakt. Chem. N. F. *93*, 73 (1916).
7) BRUHNS. Ibid. N. F. *93*, 312 (1916).
8) KRAUCH. Die Prüfung der chem. Reagentiën auf Reinheit. Berlin.
9) SCHOORL en REGENBOGEN. Nog niet gepubliceerd.
10) BRUHNS. Zeitschr. f. anal. Chem. *55*, 321 (1916).

HOOFDSTUK V.

De stabiliteit van Natriumthiosulfaatoplossingen.

Zooals reeds lang bekend is, loopt de titer van een thiosulfaatoplossing bij bewaring langzaam terug. Het eerste uitvoerige onderzoek over deze kwestie is door TOPF [1]) ingesteld. Hij kwam tot de conclusie, dat het koolzuur van de lucht slechts weinig invloed kon hebben op het terugloopen van den titer.

Hij leidde n.l. door een thiosulfaatoplossing gedurende 70 dagen een gewonen luchtstroom, en door de vergelijkingsoplossing een koolzuurvrijen luchtstroom. Hij vond nu, dat de laatste oplossing onveranderd bleef, terwijl de oplossing, waardoor een gewone luchtstroom was geleid, slechts 0,15 % teruggeloopen was. Wanneer hij gedurende 544 dagen een luchtstroom doorvoerde, was de eerste oplossing 6,45 % en de laatste 0,78 % teruggeloopen.

Uit zijn verdere proeven trok hij de conclusie, dat het bederven van een thiosulfaatoplossing hoofdzakelijk is toe te schrijven aan een directe oxydatie van het thiosulfaat door de zuurstof van de lucht tot sulfaat. Men kan het dus a.v. voorstellen:

$$Na_2S_2O_3 + O \rightarrow Na_2SO_4 + S.$$

Het terugloopen van den titer gaat dus gepaard met een zwavelafscheiding. Daar TOPF na de titratie van het thiosulfaat met jodium nooit een zure reactie waarnam, besluit hij, dat de volgende reacties:

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 \rightarrow NaHS_2O_3 + NaHCO_3$$
$$NaHS_2O_3 + O + NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 + S$$

niet plaats grijpen.

Dit acht ik nu uit de proeven van TOPF in 't geheel niet bewezen. Zooals n.l. bekend is, verloopt de oxydatie van bisulfiet tot sulfaat zeer snel, daarentegen verloopt de eerste reactie zeer langzaam (zie hoofdstuk: Ontleding thiosulfaat door zuur). Het in eerste instantie ontstane bisulfiet kan dus bijna dadelijk tot sulfaat worden geoxydeerd.

Wat nu de directe oxydatie van het thiosulfaat tot sulfaat betreft, waarbij het koolzuur geen rol speelt, deze kan ook langs een tusschenproduct verloopen, en wel kan ze a.v. worden voorgesteld:

$$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S$$
$$Na_2SO_3 + O \rightarrow Na_2SO_4.$$

Verder heeft TOPF verschillende proeven ingezet in het zonlicht en in diffuus daglicht. Hij vond, dat zonlicht de ontleding sterk bevorderde, doch dat het gehalte ook afnam in bruine flesschen. Bovendien vond hij, dat 's zomers de afname sterker was dan 's winters, hetgeen hij verklaart, uit de hoogere temperatuur.

De proeven, welke TOPF genomen heeft, zijn evenwel nog niet voldoende, om de conclusiën te rechtvaardigen, welke hij er uit heeft getrokken.

Hij schrijft ten slotte voor de thiosulfaatoplossing te bereiden in uitgekookt water en te bewaren op een koele plaats buiten invloed van het zonlicht.

Bovendien raadt hij aan de toevoeging van kaliumcarbonaat te probeeren (maar dan moet later steeds met een zure jodiumoplossing worden getitreerd) en na de bereiding petroleumaether toe te voegen, om zoodoende den luchtinvloed te verhinderen.

Daar er reeds meerdere malen in de literatuur op gewezen is, dat de titer van thiosulfaatoplossingen op den duur terugloopt, en ik dit zelf ook herhaaldelijk had geconstateerd, heb ik ook verschillende proeven onder verschillende omstandigheden ingezet, om de voorwaarden te leeren kennen onder welke de ontleding zoo gering mogelijk is. Het zou n.l. ook mogelijk zijn, dat de ontleding van thiosulfaatoplossingen steeds zoo snel geschiedt, dat men de oplossing niet als voorraadoplossing in de titreeranalyse mag gebruiken, tenzij men haar telkens stelt.

TREADWELL [2]) beweert, dat een thiosulfaatoplossing slechts de eerste dagen na de bereiding achteruitloopt door de inwerking van de sporen koolzuur, welke nog in het water aanwezig zijn. Men moet daarom volgens hem een thiosulfaatoplossing niet direct na de bereiding stellen, maar hiermede 8 tot 14 dagen wachten. Daarna blijft de titer volgens hem constant.

Ik heb dit niet kunnen bevestigen. Verschillende malen werd 0,1 N thiosulfaatoplossing in uitgekookt water direct na de bereiding en na een week gesteld.

De titer was na dien tijd niet merkbaar afgenomen; bovendien was na de titratie met jodium geen sulfaat aantoonbaar.

Vervolgens werden proeven ingezet, waarbij thiosulfaatoplossingen aan het licht en in 't donker gedurende langen tijd werden bewaard. Uitgegaan werd van een versch bereide 0,1 N natriumthiosulfaatoplossing in uitgekookt gedestilleerd water.

Deze werd met 0,1 N jodiumoplossing gecontroleerd.

De oplossingen werden bewaard in apothekersfleschjes. Een gedeelte werd aan het directe zonlicht blootgesteld en 's winters dicht bij de centrale verwarming geplaatst. Een ander deel werd in fleschjes van bruin glas bewaard en bovendien in een donkere kast gezet.

De proeven zijn ingezet 17 December 1915 en 17 December 1916 met 0,1 N jodium getitreerd, dus juist na 1 jaar.

Een gedeelte was zoowel in 't licht als in 't donker bewaard, zonder dat de flesschen gesloten waren. Evenwel waren deze oplossingen, na een jaar na de titratie met 0,1 N jodium sterk zuur op dimethylgeel. Zoo bond 25 c.m.^{3} der oplossing (aan 't licht bewaard) na de titratie met jodium nog 0,75 c.m.^{3} 0,1 N NaOH op dimethylgeel. In de flesch was een dik neerslag, dat microscopisch werd onderzocht en hoofdzakelijk uit zwavel bleek te bestaan. Er waren hierin evenwel ook gipskristallen, en bovendien schimmeldraden aanwezig.

25 c.m.^{3} van een oplossing, welke in 't donker was bewaard, en welke met een watteprop was afgesloten, bond na een jaar na de titratie met jodium 0,35 c.m.^{3} 0,1 N NaOH op dimethylgeel, op phenolphtaleïne 0,42 c.m.^{3}

Vóór de titratie met jodium waren de thiosulfaatoplossingen ook zuur op dimethylgeel, in 't eerste geval werd evenwel door 25 c.m.^{3} slechts 0,2 c.m.^{3} 0,1 N NaOH gebonden, en in 't laatste geval 0,12 c.m.^{3} 0,1 N. Hieruit

blijkt dus, dat in de thiosulfaatoplossingen sulfiet gevormd was, dat door het jodium tot sulfaat wordt geoxydeerd, waarbij 2 aequivalenten zuur vrij komen.

De ontleding van het thiosulfaat is hier dus niet direct volgens deze vergelijking verloopen:

$$Na_2S_2O_3 + O \rightarrow Na_2SO_4 + S$$

maar via het sulfiet (met of zonder meewerking van het koolzuur), dus a.v.

$$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S$$
$$Na_2SO_3 + O \rightarrow Na_2SO_4.$$

De verdere resultaten der proeven volgen uit de volgende tabel:

Ontleding van 0,1 N thiosulfaat na één jaar.

Wijze van bewaring	25 c.m.³ bindt c.m.³ 0,1 N J	Reactie op SO_4'' na de titratie	Reactie der vloeistof na de titratie	Afname van den titer
Aan het licht				
I. open fleschjes	20,08 c.m.³ [1*] 18,7 „	sterk + sterk +	zuur op dimethylgeel; bindt 0,75 c.m.³ 0,1 N NaOH	20 % [1*] 25,2 %
II. gesloten fleschjes	24,15 „ 24,20 „	+ +	zuur op dimethylgeel; bindt 0,2 c.m.³ 0,1 N NaOH	3,40 % 3,20 %
III. gesloten en bedekt met laagje petroleumaether	24,90 „ 24,85 „	spoor „	alkalisch op dimethylgeel	0,40 % 0,60 %
Buiten invloed van het licht				
IV. open fleschjes	20,60 „ [1*] 20,00 „	sterk + sterk +	zuur op dimethylgeel; bindt 0,35 c.m.³ 0,1 N NaOH	17,6 % [1*] 20,0 %
V. gesloten fleschjes	24,85 „ 24,80 „	spoor „	alkalisch op methylrood	0,60 % 0,80 %

[1*]) Bij deze proeven is water verdampt, zoodat de afname van den titer nog grooter is.

Zooals uit de tabel blijkt, is de afname van den titer bij bewaring buiten invloed van het licht geringer dan bij bewaring aan het licht (vergelijk II en V). Bovendien blijkt de toevoeging van petroleumaether gunstig te zijn. Toch loopt ook de titer van de thiosulfaatoplossing, welke gesloten in het donker is bewaard, nog een weinig terug.

Daar deze proeven nog geen voldoende inzicht geven in de ontleding van de thiosulfaatoplossing, werd een volgende serie proeven ingezet. 0,1 N thiosulfaatoplossing werd bewaard in glazen stopfleschjes, waarvan de stop voor de zekerheid na de vulling werd overgoten met een laagje was, zoodat de lucht niet naar binnen kon treden. Verder werden de proeven onder verschillende omstandigheden uitgevoerd, welke men in de volgende tabel (p. 70) vindt aangegeven.

De thiosulfaatoplossing was 15 September 1916 bereid en de verschillende proeven werden 15 Juli 1917 getitreerd, dit is dus na 10 maanden.

Alvorens conclusies uit deze proeven te trekken, zullen eerst nog enkele andere resultaten worden vermeld, welke in den loop der jaren werden verkregen.

In het pharmaceutisch laboratorium te Utrecht wordt voor het groote prakticum de voorraad thiosulfaatoplossing bewaard in een flesch van 10 liter, en wel wordt steeds, wanneer het noodig is, 5 liter 0,1 N-thiosulfaatoplossing gemaakt. De flesch is door een hevelinrichting verbonden met de buret. De versch inkomende lucht in de flesch strijkt door een buis met natronkalk. De flesch is reeds vele jaren in gebruik en staat in diffuus daglicht. Door de ontleding van het thiosulfaat heeft zich hierin op den duur veel zwavel aan den wand afgezet. Wanneer ik nu de thiosulfaatoplossingen

Ontleding van 0,1 N thiosulfaat na ± 300 dagen.

Wijze van bewaring	25 c.m.³ bindt c.m.³ 0,1 N jodium	Reactie na de titratie	Reactie op SO_4'' na de titratie	Afname van den titer
Aan het licht				
VI. geheel gevulde (gesloten) fleschjes	24,90 c.m.³ 24,95 „	alkalisch op methylrood	na 3 minuten een spoor	0,40 % 0,20 %
VII. half gevulde fleschjes	24,50 „ 24,55 „	alkalisch op methylrood	duidelijk +	2,00 % 1,80 %
VIII. als VII, maar met 10 m.gr. HgJ_2 p. l.	24,85 „ 24,80 „	tusschentint	spoor	0,60 % 0,80 %
IX. half gevuld + laag petroleumaether	24,95 „ 24,90 „	alkalisch op methylrood	als VI	0,20 % 0,40 %
X. geheel gevuld + 1*) *weinig zwavel uit ontlede thio*	24,80 „ 24,85 „	sterk zuur; 25 c.m.³ bindt 0,30 c.m.³ 0,1 N Na OH op methylrood	duidelijk +	0,80 % 0,60 %
In het donker				
XI. geheel gevuld 2*)	25,00 „ 24,96 „	zuur op methylrood; 25 c.m.³ bindt na de titratie 0,05 c.m.³ 0,1 N Na OH	als VI	0,00 % 0,16 %
XII. half gevuld	24,95 „ 24,90 „	alkalisch op methylrood	als VI	0,20 % 0,40 %
XIII. half gevuld + petroleumaether	24,95 „ 24,95 „	alkalisch op methylrood	als VI	0,20 % 0,20 %
XIV. geheel gevuld 1*) + *zwavel uit ontlede thio*	24,60 „ 24,55 „	zuur op methylrood. Na de titratie bindt 25 c.m.³ 0,35 c.m.³ 0,1 N Na OH	duidelijk +	1,60 % 1,80 %
XV. half gevuld + *zwavel uit ontlede thio*	24,80 „ 24,60 „	zuur op methylrood; 25 c.m.³ bindt na titratie slechts 0,05 c.m.³ 0,1 N Na OH	spoor	0,80 % 1,60 %
XVI. half gevuld + 10 m.gr. HgJ_2 p. l.	24,95 „	alkalisch op methylrood	als VI	0,20 %

1*) De oplossing zelf reageerde alkalisch op dimethylgeel en 25 c.m.³ bond slechts 0,05 c.m.³ 0,1 N Na OH op phenolphtaleïne.

Er was bij deze proeven dus weer sulfiet gevormd in de oplossing en de ontleding van de thiosulfaatoplossing is dus grooter dan in de tabel is aangegeven.

2*) De oplossing reageerde op methylrood op een tusschentint.

bereidde, werden ze direct of een week na de bereiding gesteld, en ten slotte, wanneer er nog slechts ± ½ liter aanwezig was. De thiosulfaatoplossing wordt steeds met uitgekookt gedestilleerd water bereid.

Vermindering van den titer van den voorraad 0,1 N thio.

Datum van bereiding	Datum van slottitratie	Titer van de thio ten slotte	Afname van den titer in %
10 Januari 1916	9 September 1916	0,0923 N 1*) reactie op methylrood alkalisch, veel SO_4'' gevormd	7,70 %
27 Februari 1917	15 Juli 1917	0,0963 N 2*)	3,70 %
15 Juli 1917 4*)	8 October 1917	0,0981 N 3*)	1,90 %

Verder werd nog een thiosulfaatoplossing getitreerd, welke ook in diffuus daglicht bewaard wordt in een schoone flesch van 2 liter. De thio wordt door middel van een luchtpompje in de buret gepompt. De lucht strijkt evenwel niet door natronkalk. De oplossing was in Juni 1917 bereid en was 0,1 N. Ze werd 10 October 1917 weer getitreerd en was toen 0,0997 N; de titer was dus slechts 0,3 % afgenomen. In de flesch was slechts een geringe troebeling aanwezig.

1*) gesteld met $KBrO_3$.
2*) „ „ oxaalzuur, KJO_3, KJ en $MgCl_2$.
3*) „ „ „ „ „ „ en ook met $K_2Cr_2O_7$.
4*) Deze laatste thiosulfaatoplossing was bewaard onder paraffineolie. Deze paraffine reageerde neutraal en bond geen jodium. Evenmin stond ze aan water stoffen af, die jodium bonden. Evenwel blijkt uit de proeven, dat de paraffine lucht doorlaat.

Uit de bovengenoemde gegevens kan men nu verschillende conclusies trekken:

1e. Het is duidelijk, dat de ontleding van de thiosulfaatoplossing aan het licht sneller verloopt dan in 't donker.

2e. In geheel gevulde fleschjes is de ontleding minder dan in half gevulde fleschjes. Het is duidelijk, dat hier vooral de zuurstof van de lucht een rol speelt, daar de ontleding bijna tot nul wordt gereduceerd, als men de thiosulfaatoplossing met een laag petroleumaether bedekt.

3e. De toevoeging van een spoor kwikjodide blijkt de ontleding gedeeltelijk tegen te gaan. De toevoeging van zwavel, welke zich op den duur in ontlede thiosulfaatoplossing had gevormd, bleek de ontleding sterk te bevorderen. Ik dacht nu eerst, dat de zwavel zich met het thiosulfaat langzaam vereenigt tot een polythionzuur en dat dit gemakkelijk tot sulfaat wordt geoxydeerd. De volgende proeven leerden evenwel, dat dit onjuist was:

Een versch bereide 0,1 N thiosulfaatoplossing werd gedurende een week op een schudmachine geschud in geheel gevulde fleschjes met een weinig zwavel, die zich in ontlede thiosulfaat had gevormd. Daarnaast werd een blanco proef zonder zwavel ingezet.

Evenwel waren beide oplossingen naderhand nog precies 0,1 N, reageerden na de titratie met jodium neutraal op methylrood, en gaven geen reactie op sulfaat. Er moest dus een andere verklaring voor de werking van de zwavel worden gezocht. Nu bleek de zwavel uit ontlede thiosulfaat bij microscopisch onderzoek ook schimmeldraden te bevatten, en misschien zijn er ook nog zwavelopnemende bacteriën aanwezig. Waarschijnlijk zijn nu deze microorganismen in staat, om de zwavel uit het thiosulfaat op

te nemen waardoor het thiosulfaat in sulfiet wordt overgevoerd:

$$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S.$$

Hierdoor wordt tevens verklaard, dat naast het sulfaat tevens sulfiet in het ontlede thiosulfaat aanwezig was. Bovendien is nu duidelijk, waarom een spoor kwikjodide de ontleding vermindert. In het laatste geval hebben we dan maar met de oxydatie van de thiosulfaatoplossing door atmosfeerinvloeden te maken.

Het is nu ook duidelijk, waarom de thiosulfaatoplossing in de groote voorraadflesschen, waarin de zwavel uit ontlede thiosulfaatoplossingen nog aanwezig was, veel sneller ontleedde dan in de flesch, waarin deze niet aanwezig was.

Ik kom dus tot de conclusie, dat de ontleding van thiosulfaatoplossingen is toe te schrijven aan:

1e. oxydatie door zuurstof van de lucht. Deze oxydatie geschiedt in het directe zonlicht sneller dan in donker;

2e. de stofwisseling van zwavelopnemende micro-organismen, welke het thiosulfaat ontleden onder vorming van sulfiet, welke laatste stof door de zuurstof wordt geoxydeerd tot sulfaat.

Om dit laatste nog nader aan te toonen, werden de volgende proeven ingezet:

Door een versch bereide 0,1 N natriumthiosulfaatoplossing werd gedurende een uur een vochtige luchtstroom geleid. De titer der oplossing werd daarna gecontroleerd en was nog onveranderd. Een deel der oplossing werd nu in een goed sluitende glazen stopflesch gegoten, bovendien werd een weinig zwavel uit ontlede thiosulfaat toegevoegd. Een

ander deel der oplossing werd in een zelfde soort flesch gegoten, bovendien werd een hoeveelheid kwikjodide, welke met 10 m.gr. p.l. overeenkomt, toegevoegd. Om verdamping te verhinderen, werden de stoppen der flesschen nog geparaffineerd. Vervolgens werden de flesschen in een stoof bij 37° geplaatst en af en toe omgeschud. Na een week en na 14 dagen werden de oplossingen met jodium gecontroleerd, ze waren nog onveranderd. Nu werd aan beide oplossingen $^1/_2$% pepton toegevoegd, om de ontleding door micro-organismen in de oplossing, welke geen kwikjodide bevatte, te bevorderen. Dit bleek nu ook het geval te zijn. De zwaveltroebeling (en de troebeling door micro-organismen) werd duidelijk dichter. De ééne oplossing met zwavel was na een week reeds 0,5% achteruitgeloopen, na 14 dagen 1,2%. Bovendien was na de titratie duidelijk sulfaat aantoonbaar. De andere oplossing, welke een spoor kwikjodide bevatte, was onveranderd gebleven. Het is natuurlijk best mogelijk, dat de optimum groeitemperatuur der micro-organismen bij een andere temperatuur ligt, zoodat ze zich misschien bij ± 25°—30° nog beter kunnen ontwikkelen. Hierover zouden afzonderlijke proeven moeten worden ingesteld.

Om de ontleding van natriumthiosulfaatoplossingen zooveel mogelijk tegen te gaan, lijkt het mij het beste, de volgende voorzorgen in acht te nemen:

1e. De oplossing moet worden bereid in versch gedestilleerd water. De toevoeging van carbonaat lijkt me niet gewenscht, daar men dan steeds met een zure jodiumoplossing moet titreeren. Bovendien kan men de thiosulfaatoplossing dan niet met oxaalzuur stellen.

2e. De oplossing moet worden bewaard in diffuus

daglicht of in het donker en op een koele plaats.

3e. De thiosulfaatoplossing moet steeds in een van te voren goed gezuiverde flesch worden bewaard.

LITERATUUROVERZICHT HOOFDSTUK V.

1) TOPF. Zeitschr. f. anal. Chem. *26*, 137 (1887).
2) TREADWELL. Kurz. Lehrb. d. anal. Chem. II, 6e dr., p. 544 (1913).

HOOFDSTUK VI.

Joodamylum.

Als indicator wordt bij jodometrische titraties gewoonlijk amylum gebruikt. Zooals STROMEYER het eerst aangaf, kleurt deze stof met jodium blauw. Ofschoon de omslag bij jodometrische titraties in kleurlooze vloeistoffen voldoende scherp is waar te nemen zonder indicator, zoo levert toch het gebruik van amylum bij titraties van zeer verdunde joodoplossingen voordeel, daar de kleurintensiteit van het joodamylum veel grooter is dan van de daarmee correspondeerende concentratie van jodium. Bovendien kan men in min of meer gekleurde vloeistoffen den indicator moeilijk missen. Aan den anderen kant is de hoedanigheid van de vloeistof soms zoo, dat men amylum niet kan gebruiken. Wanneer een vloeistof b.v. meer dan ± 25 % aethylalkohol bevat, treedt de joodamylumreactie niet meer op. BORGMANN [1]) gebruikt als indicator in alkoholische oplossing het kakoteline; daar men evenwel ook in alkoholische oplossing de geelkleuring van het jodium gevoelig genoeg kan waarnemen, zal ik over dezen indicator niet verder uitweiden.

Over de soort van verbinding, welke het jodium met

amylum vormt, is zeer veel geschreven. Toch staat op het oogenblik nog niet vast, of men het joodamylum als een chemische verbinding dan wel als een adsorptiebinding moet beschouwen. Ik wil deze kwestie in een afzonderlijk hoofdstuk bespreken, en nu eerst de gevoeligheid der joodamylumreactie onder verschillende omstandigheden nagaan.

Gevoeligheid der joodamylumreactie.

Gebruikte amylumoplossing. In de literatuur zijn zeer vele voorschriften gegeven, om goed houdbare amylumoplossingen te verkrijgen. Ik heb verschillende van dergelijke oplossingen bereid, en bovendien een 2 $^0/_{00}$ amylumoplossing, waaraan verschillende conserveermiddelen waren toegevoegd. De beste resultaten werden verkregen, wanneer per liter amylumoplossing 10 m.gr. kwikjodide werd toegevoegd. Dit is het eerst door MUTNIANSKY [2]) voorgesteld. Bij de volgende proeven werd steeds gewerkt met een 2 $^0/_{00}$ oplossing van „oplosbaar zetmeel", waaraan 10 m.gr. kwikjodide per liter was toegevoegd. De oplossing werd a.v. gemaakt: 2 gram oplosbaar zetmeel en 10 mgr. kwikjodide werden met koud water tot een dunne brij gewreven en de troebele vloeistof in één liter kokend water gebracht, waarin ze direct oploste. Een dergelijke oplossing kon twee jaar worden bewaard, zelfs in kleurloos glas, zonder dat ze veranderde.

De zeer kleine hoeveelheid kwikjodide had verder geen invloed bij de proeven, daar de amylumoplossing toch steeds in verdunden toestand werd gebruikt.

MEINEKE [3]) was de eerste, die een uitvoerig systematisch onderzoek instelde naar de gevoeligheid der joodamylum-

reactie. Hij werkte met een oplossing van jodium in water en ging zoowel den invloed van grootere hoeveelheden joodkalium als van andere zouten na. Hij werkte met verschillende hoeveelheden van een 1 $^0/_{00}$ amylumoplossing en vond, dat zeer kleine hoeveelheden joodkalium de gevoeligheid sterk doen toenemen. Evenwel is er bij een bepaalde concentratie van joodkalium een maximale gevoeligheid en wel bij een concentratie van 10 m.gr.- tot 1 gr. KJ op 500 c.m.^{3} vloeistof; wanneer nog grootere hoeveelheden joodkalium worden toegevoegd, neemt de gevoeligheid weer af. De verklaring is m. i. eenvoudig deze, dat de groote hoeveelheden kaliumjodide veel jodium in de vloeistof binden tot KJ_3 door het heerschende evenwicht:

$$KJ + J_2 \leftrightarrows KJ_3.$$

Hoe grooter de concentratie van het KJ wordt, des te meer jodium wordt er in KJ_3 overgevoerd.

De verandering van de joodkaliumhoeveelheid van 10 m.gr. tot 1000 m.gr. per 100 c.m.^{3} deed de gevoeligheid niet noemenswaard veranderen. Wanneer hij werkte met 100 c.m.^{3} water, waaraan 10 c.m.^{3} 1 $^0/_{00}$ amylumoplossing was toegevoegd, kon hij slechts 8,08 m.gr. jodium per liter aantoonen; wanneer 1 m.gr. KJ aanwezig was 0,98 m.gr. jodium, bij aanwezigheid van 10—1000 m.gr. KJ 0,33 m.gr. jodium, bij aanwezigheid van 10 gr. KJ $\pm$ 0,4 m.gr. jodium per liter.

Hij vond, dat ook andere zouten in staat waren de gevoeligheid van de joodamylumreactie te vergrooten, ofschoon de invloed veel kleiner was dan van KJ. Bij een bepaalde zoutconcentratie was ook hier weer een maximale gevoeligheid. In de volgende tabel is weergegeven, bij welke zoutconcentratie de maximale gevoeligheid optrad.

Zout	Concentratie zout	Aantal m.gr. jodium per liter aantoonbaar
K Cl	100 m.gr.—1 gr. p. 100 c.m.^{3}	1,70 m.gr.
Na Cl	1—3 gr. per 100 „	2,30 „
NH_4Cl	± 100 m.gr. „ 100 „	3,08 „
$CaCl_2$	300 „ „ 100 „	1,93 „
$BaCl_2 2H_2O$	± 300 „ „ 100 „	2,46 „
K_2SO_4	5 gr. „ 100 „	1,31 „
Na_2SO_4	5 „ „ 100 „	1,31 „
$(NH_4)_2SO_4$	10 „ „ 100 „	1,17 „
$MgSO_4 7H_2O$	5 „ „ 100 „	1,10 „
$KAl(SO_4)_2 12H_2O$	5 „ „ 100 „	2,87 „
$K_2B_4O_7 5H_2O$	2 „ „ 100 „	3,77 „
$Na_2B_4O_7 10H_2O$	700 m.gr. „ 100 „	7,73 „

Uit deze tabel volgt, dat de verschillende zouten een zeer verschillenden invloed uitoefenen. Kaliumzouten zouden sterker werken dan natrium- of ammoniumzouten; verder blijkt, dat de waardigheid der metalen weinig invloed heeft, daarentegen de waardigheid der anionen van veel grooteren invloed is.

WASHBURN [4]), die ook den invloed van zouten op de joodamylumreactie heeft nagegaan, vond ook verschillen bij gebruik van verschillende zouten.

Daar mijn resultaten nogal van die van MEINEKE afwijken, zal ik ze hieronder mededeelen.

Eigen proeven.

De proeven werden a.v. uitgevoerd: 50 c.m.^{3} vloeistof, waarbij steeds 5 c.m.^{3} 2 $^0/_{00}$ amylumoplossing was gevoegd, werd met een jodiumoplossing getitreerd, tot juist de blauwkleuring zichtbaar was.

De kleur werd in Nessler's colorimeterglazen tegen een witten ondergrond beoordeeld.

Er werden bij de proeven 2 jodiumoplossingen gebruikt en wel één oplossing in joodkalium en een andere oplossing van zuiver jodium in water. Deze laatste oplossing werd steeds versch bereid, daar ze bij staan aan het licht gedeeltelijk wordt ontleed onder vorming van joodwaterstof. De proeven werden steeds bij kamertemperatuur genomen (tusschen 15° en 20°). De gebruikte jodiumoplossingen werden vóór de proeven met een versch bereide verdunde thiosulfaatoplossing getitreerd.

1. *Afhankelijkheid van de amylumconcentratie.*

Het bleek, dat de gevoeligheid der reactie voor hoeveelheden amylum beneden 5 c.m.^{3} 2 $^0/_{00}$ oplossing duidelijk afnam bij vermindering van de amylumconcentratie. Voor hoeveelheden grooter dan 5 c.m.^{3} amylumoplossing per 50 c.m.^{3} was die verandering bijna niet meer merkbaar.

2. *Invloed van zuren en zwak alkalisch reageerende zouten.*

De proeven werden met 0,001NJ in 0,0017 NKJ uitgevoerd. Het kaliumjodide was jodaatvrij.

In kolom A is aangegeven het aantal c.m.^{3} 0,001NJ per 50 c.m.^{3}, dat toegevoegd moest worden, om juist een zwakke blauwkleuring waar te nemen.

In kolom B is uit de gegevens uit A berekend, hoe groot de gevoeligheid is in m.gr. jodium per liter.

In kolom C is weergegeven het aantal c.m.^{3} 0,001NJ, dat noodig was om juist een geelkleuring waar te nemen. Bij deze proeven was dus geen amylum toegevoegd.

In kolom D is dit weer omgerekend op m.gr. jodium per liter.

Proeven met 0,01 NJ in 0,0017 NKJ met 45 c.m.³ water en 5 c.m.³ 2‰ amylumoplossing.

	A	B	C	D
1) zonder toevoeging	0,9; 1,0	2,50	2,20	5,6
2) + 1 c.m.³ 4 NH_2SO_4 p. 50 c.m.³	0,35	0,90	2,40	6,1
3) + 10 c.m.³ 4 N „ „ „	0,35	0,90	2,40	6,1
4) + 1 c. m.³ 4 N HCl „ „	0,45	1,14	2,20	5,6
5) + 10 c.m.³ 4 N HCl „ „	0,40	1,00	2,20	5,6
6) + 0,1 c.m.³ 4 N azijnzuur „ „	0,40	1,00	2,20	5,6
7) + 1 c.m.³ 4 N „ „ „	0,40	1,00	2,20	5,6
8) + 1 gr. $NaHCO_3$ „ „	0,50	1,28	2,80	7,1
9) + 1 gr. Na_2HPO_4 12 aq. „ „	0,90	2,28[1])	4,00	9,1
10) + 5 gr. „ „ „ „	0,90	2,28	4,00	9,1

[1]) Werd bij aanzuren met zoutzuur donkerblauw. Waarschijnlijk wordt een deel jodium als hypojodiet weggenomen.

Uit deze proeven blijkt, dat zuren de gevoeligheid der joodamylumreactie vergrooten en wel zwavelzuur iets meer dan zoutzuur of azijnzuur, hetgeen in overeenstemming is met de proeven van MEINEKE en ook met die van LONNES [5]) en PINNOW [6]).

Dat de grootere gevoeligheid niet veroorzaakt werd door een jodaatgehalte van het kaliumjodide blijkt wel uit het feit, dat de gevoeligheid der geelkleuring, waardoor jodium alleen aantoonbaar is, door de aanwezigheid van zuren niet grooter werd.

3. *Invloed van zouten.* Bij de volgende serie proeven is de gevoeligheid der joodamylumreactie nagegaan in

verschillende zoutoplossingen van verschillende concentraties. De proeven werden weer genomen met 0,001 N J-oplossing in 0,0017 NKJ. De gevoeligheid der geelkleuring met jodiumoplossing alleen zonder indicator werd niet meer beoordeeld. In kolom A is weergegeven het aantal c.m.^{3} 0,001 N J, dat noodig was, om 50 c.m.^{3} eener 0,01 molair zoutoplossing zwak blauw te kleuren.

In kolom B is dit omgerekend in m.gr. jodium per liter.

In kolom C is hetzelfde weergegeven als in A, maar nu werd gewerkt in 0,1 molair zoutoplossing.

Kolom D als kolom B.

In kolom E is hetzelfde als onder A weergegeven, maar in 1 molair zoutoplossing.

Kolom F als kolom B.

Proeven met 0,001 N jodiumoplossing in 0,0017 NKJ met verschillende zoutoplossingen met 50 c.m.^{3} vloeistof.

Gebruikt zout	A	B	C	D	E	F
zonder toevoeging	1,0 ; 1,0	2,54				
Na Cl	1,0 ; 1,0	2,54	0,65	1,65	0,65	1,65
$Na_2 SO_4$ 10 $H_2 O$	0,8 ; 0,85	2,05	0,45	1,14	0,45	1,14
K Cl	0,75; 0,8	2,00	0,60	1,52	0,60	1,52
Li Cl	0,85; 0,85	2,07	0,60	1,52	0,60	1,52
NH_4 Cl	0,6	1,52	0,50	1,27	0,50	1,27
Na $H_2 PO_4$					0,55	1,32
Ca Cl_2 6 $H_2 O$	0,65; 0,65	1,65	0,60	1,52	1,05	2,66
Ba Cl_2 2 $H_2 O$	0,5 ; 0,55	1,32	0,45	1,14	1,05	2,66
Mg Cl_2 6 $H_2 O$	0,7 ; 0,7	1,78	0,60	1,52	1,30	3,30
Mg SO_4 7 $H_2 O$	0,65; 0,7	1,68	0,55	1,32	0,55	1,32
Al Cl_3	0,45; 0,5	1,22	0,45	1,14	1,00	2,54
$Al_2 (SO_4)_3$	0,45; 0,45	1,14	0,45	1.14	1,10	2,54

Uit deze tabel blijkt dus, dat in de verdunde oplossingen de werking van de éénwaardige alkalimetalen iets kleiner is dan van de tweewaardige aardalkalimetalen. Hiervan is de werking weer iets minder dan van het driewaardige aluminium. Wat de alkalimetalen betreft, hier is de volgorde in dalende reeks als volgt:

Ammonium, kalium, lithium, natrium.

Bij de aardalkalimetalen als volgt:

magnesium, calcium, barium.

Zooals Mc. LAUCHLAN [7]) heeft aangetoond, verlaagt de aanwezigheid van sulfaat de oplosbaarheid van jodium in water zeer sterk. Mogelijk is het, dat hierdoor de „uitschuddingscoëfficient van het jodium tusschen amylum en water" gunstiger wordt, zoodat er meer jodium door het amylum kan worden geadsorbeerd.

4. *De gevoeligheid der joodamylumreactie met een waterige jodiumoplossing, en de invloed van zouten.*

De jodiumoplossing was versch bereid uit een versch bereide geconcentreerde spiritueuze jodiumoplossing, door deze sterk met water te verdunnen. De sterkte der jodiumoplossing bleek door titratie met een versch bereide 0,001 N thiosulfaatoplossing 0,0022 N te zijn. In de onderstaande tabel zijn de resultaten evenwel omgerekend tot 0,001 N jodium, om ze gemakkelijker te kunnen vergelijken met de vorige proeven.

De sterkte der zoutoplossingen bedroeg ± 0,025 molair.

Daar de concentratie evenals bij de vorige proeven van betrekkelijk geringen invloed is, heb ik de resultaten slechts bij één zoutconcentratie weergegeven.

In kolom A is het aantal c.m.^{3} 0,001 N jodium weerge-

geven, dat noodig was, om in 50 c.m.^{3} vloeistof juist een blauwkleuring waar te nemen.

In kolom B is dit omgerekend op m.gr. jodium per liter.

45 c.m.^{3} ± 0.025 molair zoutoplossing + 5 c.m.^{3} amylum 2 °/$_{00}$ + 0.001 N jodiumoplossing.

Gebruikt zout	A	B
Zonder zout	13,5	34,0
KCl	5,6	14,2
0,0015 N KJ	0,4	1,0
KBr	8,0	20,4
Na Cl	7,0	17,65
Li Cl	4,5	11,4
K CNS, Na CNS, NH_4 CNS	Binden zeer veel jodiumoplossing vóór kleuring intreedt (meer dan 40 c.m.^{3}). De kleur is dan niet blauw, maar violet.	
NH_4 Cl	4,2	10,1
$CaCl_2$	5,0	12,7
$Ca(NO_3)_2$	5,5	14,0
$BaCl_2$	3,5	8,85
$Ba(NO_3)_2$	4,0	10,0
$MgCl_2$	6,5	16,65
$MgSO_4$	8,0	20,4
$ZnCl_2$	8,0	20,0
$AlCl_3$	4,0	10,0
$Al_2(SO_2)_3$	7,75	19,6

Uit deze tabel blijkt dat, in tegenstelling met hetgeen vroeger bij de proeven met jodium in joodkalium was gevonden, sulfaten hier een geringeren invloed uitoefenen dan chloriden.

Bovendien is het eigenaardig, dat de invloed van bromiden minder is dan die van chloriden.

Ook wanneer de bromideconcentratie grooter of kleiner

werd gemaakt, veranderde de gevoeligheid der reactie weinig. Bij aanwezigheid van groote hoeveelheden bromide (3 gr. p. 50 c.m.^{3}) werd de kleur van het joodamylum niet meer blauw, maar violet.

Wat de werking der éénwaardige kationen betreft, is hier de werking in dalende reeks als volgt:

Ammonium-lithium-kalicum-natrium.

Bij de tweewaardige kationen als volgt:

Barium-calcium-magnesium-zink.

Eigenaardig is het gedrag der waterige joodoplossing met een oplossing van amylum in water bij afwezigheid van zouten. Zooals in de tabel is aangegeven, trad eerst een blauwkleuring op, nadat 13,5 c.m.^{3} jodiumoplossing was toegevoegd. Wanneer de vloeistof nu eenige oogenblikken had gestaan, werd de kleur iets sterker. LONNES [5]), die iets dergelijks had waargenomen, verklaart dit feit door aan te nemen, dat het jodium oxydeerend op het amylum werkt, waarbij een weinig jodide wordt gevormd. Hierdoor wordt de gevoeligheid der reactie sterk vergroot.

Ik merkte bovendien op, dat de waterige joodamylumoplossing bij lang staan aan het licht weer kleurloos wordt. Dit is in overeenstemming met hetgeen BORDIER en RAY [8]) vonden. Zij maken zelfs van deze eigenschap van het joodamylum gebruik, om verschillende glassoorten te beoordeelen op haar doorlaatbaarheid van verschillende lichtsoorten.

5. *Invloed van niet-electrolyten.*

De gevoeligheid der joodamylumreactie werd ook nagegaan bij aanwezigheid van verschillende niet-electrolyten. Als zoodanig werden willekeurig enkele organische stoffen genomen. Om zeker te zijn, dat de vermindering van de

gevoeligheid niet was toe te schrijven aan het feit, dat enkele organische stoffen jodium bonden, werd bovendien weer de gevoeligheid der geelkleuring beoordeeld bij afwezigheid van amylum De proeven werden weer genomen met een oplossing van 0,001 N jodium in 0,0017 N KJ.

In kolom A is weergegeven het aantal c.m.^{3} jodium, dat noodig was om de blauwkleuring waar te nemen.

In kolom B is dit omgerekend tot m.gr. jodium per liter.

In kolom C is het aantal c.m.^{3} jodium weergegeven, dat noodig was om geelkleuring waar te nemen.

In kolom D is dit omgerekend tot m.gr. jodium per liter.

Invloed van enkele organische stoffen op de gevoeligheid der joodamylumreactie.

Gebruikte oplossing	A	B	C	D
water	1,0; 1,0	2,5	2,2	5,6
20 % methylalkohol	6,0	14,1	2,2	5,6
20 % aethylalkohol	5,2	13,1	2,2	5,6
40 % „	18,0	45,5	2,2	5,6
50 % „	geen blauwkleuring meer. Vloeistof bleef geel.			
20 % aceton	Het bleek, dat zuivere aceton zoowel in neutrale als in zure oplossing weinig jodium bond.			
20 % glycerine	9,5	24,2	5,0	12,7
8 % rietsuiker	10,0	25,4	6,0	14,1
Zeer verdunde peptonoplossing in zwavelzuur	10,5	28,0	2,2	5,6
Zeer verdunde pepsine-oplossing	5,2	13,1	2,2	5,6
Zeer verdunde neutrale kippeneiwit-oplossing	14,0	35,5	9,5	24,2
Zwak zure kippeneiwit-oplossing	18,0	45,5	11,5	29,0
0,5 % gelatine-oplossing	16,0	40,5	11,0	28,9

Bij grootere eiwitconcentratie werden de verschillen veel grooter.

Uit de tabel blijkt, dat de gebruikte alkoholen en ook de eiwitten de gevoeligheid der joodamylumreactie verminderen. CLEMENTI [9]) vond, dat enkele physiologisch belangrijke stoffen, als tyrosine en adrenaline in staat waren joodamylum te ontkleuren. Of dit toe te schrijven is aan een oxydatie van de toegevoegde stoffen door het jodium, heeft hij niet nagegaan.

6. *Invloed van de temperatuur op de gevoeligheid der joodamylumreactie.*

Zooals bekend is, wordt joodamylum bij hooge temperatuur ontkleurd. Het is dus te verwachten, dat de temperatuur een grooten invloed zal hebben op de gevoeligheid der joodamylumreactie. Uit de beide onderstaande tabellen blijkt, hoe de gevoeligheid der joodamylumreactie met de temperatuur verandert. De eerste proeven zijn genomen met 0,001 N jodiumoplossing in 0,0017 N joodkalium, in de tweede tabel zijn de resultaten weergegeven met 0,01 N jodium in 0,017 N joodkalium. Het aantal c.m.^{3} jodium is weer betrokken op een volume van 50 c.m.^{3}

Proeven met 0,001 NJ in joodkalium.

Temperatuur	Aantal c.m.^{3} 0,001 NJ voor blauwkleuring
15°	1,15
23°	2,0
30°	3,5
45°	8,4

Wanneer per 50 c.m.^{3} 2 c.m.^{3} N KJ werd toegevoegd,

trad de blauwkleuring bij 45° op na toevoeging van 4,0 c.m.^{3} 0,001 NJ.

Proeven met 0,01NJ in joodkalium.

Temperatuur	Aantal c.m.^{3} 0,01 NJ
20°	0,12
42°	0,52
55°	1,4
65°	3,8 (groene kleur)
68°	4,0 („ „)
76°	8,0 (vuilgroene kleur)
80°	9,6 („ „)
83°	11,0 („ „)
87°	13,0 („ „)

Bij de proeven bij hoogere temperatuur trad eerst een geelkleuring op, voordat de blauwe of groene kleur was waar te nemen. De groene kleur is een mengsel van geel en blauw of blauwviolet. Wanneer de groene of vuilgroene oplossing werd afgekoeld, werd ze weer blauw. Uit de proeven blijkt, dat ook bij hooge temperatuur wel joodamylum wordt gevormd, ofschoon veel minder dan bij gewone temperatuur

Uit enkele afzonderlijk daarvoor ingestelde proeven bleek nu, dat het jodium bij hooge temperatuur een weinig oxydeerend op het amylum werkt. Zoo bond 10 c.m.^{3} 0,01 N jodium met 40 c.m.^{3} water 10,05 c.m.^{3} 0,01 N thio, wanneer tegen het einde van de titratie amylum werd toegevoegd.

Vervolgens werd 45 c.m.^{3} water en 5 c.m.^{3} 2 $^0/_{00}$ amylum-

oplossing tot 80° verwarmd, daarna werd snel 10 c.m.^{3} jodium toegevoegd, waarna de kolf werd gesloten en afgekoeld. Naderhand werd slechts 8,65 c.m.^{3} 0,01 N thiosulfaat gebonden.Daar bij deze proef een weinig jodium kan verloren gaan door vervluchtiging, werd eenzelfde proef genomen, maar nu zonder toevoeging van amylum. Naderhand werd 9,75 c.m.^{3} 0,01 N thiosulfaat gebonden.

Uit deze proeven blijkt, dat jodium oxydeerend op het amylum werkt. Het lijkt me daarom het beste, om bij jodometrische titraties bij hoogere temperatuur, ook om dezen reden den indicator eerst tegen het einde van de titratie toe te voegen, ten einde geen jodiumverlies te veroorzaken door deze oxydeerende werking.

LITERATUUROVERZICHT HOOFDSTUK VI.

1) BORGMANN. Ned. Tijdschr. Chem. Pharm. Tox, *8*, 140 (1896).
2) MUTNIANSKY. Zeitschr. f. anal. Chem, *36*, 220 (1897).
3) MEINEKE. Chem. Zeitg. *18*, 157 (1894).
4) WASHBURN. Journ. Americ. chem. Soc. *30*, 31 (1908).
5) LONNES. Zeitschr. f. anal. Chem. *33*, 409 (1894).
6) PINNOW. Ibid. *41*, 487 (1902).
7) Mc. LAUCHLAN. Zeitschr. f. physik. Chem. *44*, 600 (1903).
8) BORDIER en RAY. Compt. Rend, *163*, 567 (1916).
9) CLEMENTI. Chem. Centralbl. p. 179, (1916) I.

HOOFDSTUK VII.

De verbinding joodamylum.

Over de kwestie, of joodamylum een chemische verbinding dan wel een adsorptiebinding is, is zeer veel literatuur. Het zou ondoenlijk zijn, de geheele lijst van publicaties over dit onderwerp te bespreken, daar we hierdoor de oplossing van het vraagstuk toch niet eenvoudiger maken. Slechts de belangrijkste onderzoekingen over de joodamylumkwestie zullen hieronder besproken worden, en daarbij zal worden nagegaan, of de auteur gerechtigd is de conclusies te trekken, welke hij uit zijn resultaten meent te mogen afleiden.

MYLIUS [1]) toonde in 1887 aan, dat voor de vorming van het joodamylum de aanwezigheid van jodide noodzakelijk is. Hij bewees dit door de volgende proeven:

1e. Jodiumoplossingen, die amylum blauw kleuren, bevatten joodwaterstof of zouten ervan.

2e. Door aanwezigheid van stoffen, die joodwaterstof ontleden (groote hoeveelheden chloor of joodzuur), wordt de vorming van joodamylum verhinderd.

3e. Zilveroplossingen ontkleuren joodamylum. (Dit argu-

ment is niet steekhoudend, daar ook jodium met zilveroplossing reageert.

4e. Een waterige oplossing van jodium kleurt amylum niet blauw.

Tevens heeft MYLIUS quantitatieve proeven verricht. Hij voegde aan een amylumoplossing in verdund zwavelzuur bekende hoeveelheden jodium in joodkalium toe. Het ontstane joodamylum bezonk vrij snel. In de bovenstaande vloeistof bepaalde hij later het jodium- en jodidegehalte en kon op deze manier nagaan, hoeveel van beide door het amylum was weggenomen.

Hij vond, dat de verhouding tusschen de hoeveelheid weggenomen jodium en jodide was 4 : 1 (J : HJ).

Tevens maakte hij een elementairanalyse van het joodamylum en stelde op dezer manier vast, dat de formule van de verbinding was

$$(C_{24} H_{40} O_{20} J)_4 HJ.$$

MYLIUS concludeerde uit zijn proeven, dat het joodamylum een chemische verbinding is, waarin joodwaterstof vervangen kan worden door jodiden. Het joodamylum kan zich volgens hem in waterige oplossing splitsen in zijn componenten. Deze opvatting wordt ook nu nog door TREADWELL [2]) als de juiste aangenomen.

Bij de proeven van MYLIUS dient opgemerkt te worden, dat hij steeds met een groote overmaat joodjoodkalium werkte, zoodat zijn proeven steeds onder vrijwel dezelfde omstandigheden zijn uitgevoerd. De proeven van MYLIUS zijn later nog dikwijls herhaald. MEINEKE [3]) vond geen constante verhouding tusschen de hoeveelheid weggenomen jodium en joodwaterstof. LONNES [4]) daarentegen vond ongeveer dezelfde resultaten als MYLIUS en wel bedraagt

volgens hem de verhouding van weggenomen jodium tot joodwaterstofzuur $\left.\begin{matrix}3{,}75\\4{,}3\end{matrix}\right\}$: 1, dus gemiddeld 4 : 1.

Uit de analyse van het goed uitgewasschen joodamylum vond hij daarentegen een verhouding van 3 : 1. Hieruit zou men dus concludeeren, dat bij het uitwasschen weer jodium in oplossing gaat.

HARZ [5]) vond, dat verschillende amylumsoorten verschillende hoeveelheden jodium adsorbeerden en wel schommelde het bedrag tusschen 17,61 % (rijstzetmeel) en 21,55 % (aardappelzetmeel) jodium, terwijl het volgens de formule van MYLIUS 19,6 % moet bedragen.

MUSSET [6]) besluit uit de volgende proeven, dat joodamylum een chemische verbinding is:

1. herapatietoplossing wordt met een overmaat amylum blauw. Deze proef bewijst niets, daar herapatiet zelf in oplossing sterk gedissocieerd kan zijn, zoodat we hier met een evenwichtsinstelling te doen kunnen hebben.

2. door dialyse van joodamylum wordt al het jodium en jodide onttrokken. Ook deze proef pleit in het geheel niet tegen de opvatting van een adsorptiebinding.

FRIEDENTHAL [7]) bepaalde de vriespuntsdaling van mengsels van amylum en joodjoodkalium. Hij kon uit zijn proeven evenwel geen conclusies trekken.

SEYFERT [8]) vond uit analyses, dat amylum 18,56 % jodium opneemt, hetgeen door TOTH [9]) bevestigd wordt.

CHARLOTTE ROBERTS [10]) bevestigt de proeven van MYLIUS.

Ook ROUVIER [11]) vond, dat er een hoeveelheid jodium weggenomen wordt, welke overeenkomt met de formule van MYLIUS.

HALE [12]) vond, dat door het blauwe joodamylum een

hoeveelheid jodium en joodwaterstof wordt weggenomen in een verhouding 4 : 1; door het roode joodamylum daarentegen in een verhouding 2 : 1. Volgens ANDREWS en GÖTTSCH [13]) wordt bij gewone temperatuur door het amylum een hoeveelheid jodium weggenomen overeenkomende met de formule $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ J, bij 100° daarentegen als overeenkomt met $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ J_2. Bij langer verhitten wordt het jodium organisch gebonden, terwijl er tevens glucose wordt gevormd. Een verdeelingscoëfficient van het jodium tusschen het joodamylum en de chloroform was niet voorhanden, wat volgens hen tegen adsorptie pleit. Dit is niet juist, want bij een bepaalde concentratie van geadsorbeerd jodium behoort ook een bepaalde evenwichtsconcentratie in de vloeistof, zoodat hun proeven niet tegen de opvatting pleiten, dat joodamylum een adsorptiebinding zou zijn.

Bovendien vonden zij, dat wanneer de eerste hoeveelheden jodium waren weggenomen, de dampdruk van het jodium zeer klein werd en slechts zeer weinig verminderde, wanneer meer jodium werd weggenomen. Ook dit is m.i. niet in strijd met de adsorptieopvatting. Over de beteekenis van het jodide wordt niet gesproken.

PAYEN [14]) vond, dat amylum een hoeveelheid jodium adsorbeert overeenkomende met de formule $(C_6H_{10}O_5)_{10}$ J, d. i. 7,2 % jodium, terwijl dit bedrag volgens MYLIUS 19,6 % moet zijn.

Tenslotte hebben PADAO en SAVARI [15]) de daling van het geleidingsvermogen bepaald van joodjoodkaliumoplossing door de toevoeging van amylum. Uit hun proeven mogen zij evenwel niet besluiten, dat joodamylum een chemische verbinding is.

Wanneer we nu de resultaten vergelijken van de onder-

zoekers, welke de opvatting van MYLIUS huldigen dan valt op te merken:

1e. de onderzoekers, welke dezelfde resultaten hebben gevonden als MYLIUS, voerden hun proeven ook uit met een overmaat joodjoodkalium. Wanneer men nu den vorm van een adsorptie-isotherm beschouwt, dan blijkt, dat bij een bepaalde eindconcentratie van de geadsorbeerde stof in de vloeistof de hoeveelheid geadsorbeerde stof bijna niet meer verandert als de einconcentratie grooter wordt. Het is dus zeer goed mogelijk, dat alle onderzoekers het punt hebben overschreden, waarbij de maximale hoeveelheid was geadsorbeerd, zoodat ze allen ongeveer dezelfde resultaten vonden. Bovendien was de verhouding tusschen weggenomen jodium en joodwaterstof nooit precies 4 : 1, maar schommelde om deze waarde. De auteurs, welke wél tot de aanname van een chemische verbinding besluiten, maar andere formules opgeven, werkten onder andere omstandigheden dan MYLIUS;

2e. uit het physisch-chemisch onderzoek van ANDREWS en GÖTTSCH en van PADAO en SAVARI kan men evenmin besluiten tot de aanname van een chemische verbinding.

Hieruit zien we dus, dat het strikte bewijs voor de opvatting, dat joodamylum een chemische verbinding is, nog niet is geleverd.

We zullen nu nagaan, welke argumenten aangevoerd zijn tegen de chemische theorie, welke zouden pleiten voor de adsorptietheorie.

KÜSTER [16]) voerde eerst een serie proeven uit, waarbij hij vast amylum schudde met verschillende concentraties jodium in joodkalium. Het in oplossing gebleven jodium bepaalde

hij door titratie. Hij vond, dat er meer jodium werd opgenomen, naarmate de concentratie van het jodium in de waterlaag grooter was. Bovendien bleek, dat er ongeveer een constante verhouding was tusschen den zesdemachtswortel van de concentratie van het jodium in het water en de concentratie van het jodium in het zetmeel; deze constante schommelde tusschen 10,01 en 8,62.

Hij vervolgde zijn proeven met amylumoplossingen, die hij bedeelde met verschillende hoeveelheden jodiumoplossing in joodkalium.

Daarna werd met zwavelzuur uitgevlokt en werd de concentratie van het jodium in de bovenstaande vloeistof bepaald. Ook hier vond hij, dat het amylum verschillende hoeveelheden jodium kan opnemen en wel meer, naarmate de concentratie van het jodium in de waterlaag grooter is. Hij vond ongeveer een constante verhouding tusschen den tiendemachtswortel van de eindconcentratie van het jodium in het water en de concentratie van het jodium in het zetmeel, en wel was deze constante ± 5,30.

Bij groote verdunningen van het jodium vond hij evenwel, dat de constante groote afwijkingen vertoonde, en dat er nu ongeveer een constante verhouding bestond tusschen den vijfdemachtswortel van de eindconcentratie van het jodium in water en de concentratie in het zetmeel, en wel bedroeg deze verhouding ± 6,4.

Hieruit blijkt dus, dat uit verdunde jodiumoplossingen door het amylum veel meer jodium wordt weggenomen, dan uit geconcentreerde oplossingen, hetgeen in overeenstemming is met de adsorptieopvatting. Wanneer men dan ook de resultaten van KÜSTER graphisch voorstelt, en op de abscissenas de eindconcentratie van het jodium

en op de ordinatenas de geadsorbeerde hoeveelheid uitzet, dan krijgt men werkelijk den vorm van een adsorptie-isotherm.

KÜSTER bestrijdt de opvatting van MYLIUS. Hij voegde aan een amylumoplossing hoeveelheden jodium toe, welke kleiner waren dan de hoeveelheid, die noodig is, om volgens de formule van MYLIUS het joodamylum te vormen. Na het uitvlokken vond hij steeds een zekere hoeveelheid jodium in de vloeistof.

Toch geven de proeven van KÜSTER nog geen overtuigend bewijs tegen de chemische opvatting. Het is toch nog mogelijk, dat joodamylum een chemische verbinding is (al is het dan ook van een andere samenstelling dan MYLIUS opgeeft) en dat deze verbinding nog jodium kan adsorbeeren. Op deze manier kan men ook verklaren, waarom bij kleine jodiumconcentraties in de waterlaag bijna alles wordt weggenomen, en bij grootere jodiumconcentraties minder. Daar KÜSTER bij zijn proeven steeds uitvlokte, zou er kans bestaan, dat het evenwicht telkens verschoven wordt, zoodat men de resultaten niet kan vergelijken met het gedrag van een joodamylum-suspensie in water. Veel beter is het daarom, het joodamylum niet uit te vlokken, maar de hoeveelheid in oplossing gebleven jodium door uitschudding te bepalen. Dit is door KATAYAMA [17]) gedaan. Evenwel is hier de kwestie ook nog niet eenvoudig, daar men behalve met den uitschuddingscoëfficient van het jodium tusschen water en tetrachloorkoolstof (dat KATAYAMA als uitschudmiddel gebruikte) ook rekening dient te houden met den uitschuddingscoëfficient van jodium tusschen water en amylum, hetgeen KATAYAMA niet doet. Uit colorimetrische proeven bepaalde hij de concentratie van het joodamylum

en besloot hieruit, dat de concentratie van het joodamylum evenredig is met de jodiumconcentratie, en tevens met de amylumconcentratie. Het verband tusschen joodamylum-concentratie en jodideconcentratie was ingewikkelder, en wel vond hij, dat de concentratie van het joodamylum evenredig is met de tweede en derde macht van de jodide-concentraties. Zijn resultaten zijn dus geheel anders dan die van KÜSTER; wat te verklaren is door de zeer verschillende wijze van proefnemingen.

Zoo liet KATAYAMA bij amylumoplossingen zeer geringe hoeveelheden jodium vloeien en bepaalde uit de blauwkleuring de concentratie van het joodamylum.

Ik vind evenwel, dat men bij een onoplosbare stof, zooals het joodamylum is, de blauwkleuring niet evenredig mag stellen met de concentratie. Zooals we onder zullen zien, is het joodamylum in water aanwezig als suspensiekolloïd. Wanneer men dus het joodamylum als een onoplosbare stof beschouwt, dan pleit zijn gedrag ook nog niet tegen de aanname van een chemische verbinding, daar men zich kan voorstellen, dat het jodium direct quantitatief door het amylum wordt weggenomen onder vorming van joodamylum. Hierdoor wordt de blauwkleuring dus ook evenredig met de concentratie van het toegevoegde jodium. KATAYAMA wil uit zijn proeven juist afleiden, dat joodamylum geen chemische verbinding kan zijn.

Zijn redeneering is evenwel onjuist. Bovendien geeft hij over den invloed van het jodide een zeer gewrongen verklaring. Hij zegt n.l., dat wanneer een ion uit het eene oplosmiddel in een ander wordt opgenomen er een potentiaalverschil ontstaat tusschen de beide oplosmiddelen, dat zoodanig werkt, dat een verder oplossen van het ion

onmogelijk wordt. Daarom zou een concentratievermeerdering van het jodide in water geen invloed meer hebben op de concentratie van het jodide in het joodamylum.

De zeer groote verschillen met de resultaten van KÜSTER verklaart KATAYAMA door te wijzen op de verschillende manier van proefneming.

Uit de colorimetrische proeven van KATAYAMA volgt bovendien, dat in zeer verdunde oplossingen de concentratie van het joodamylum evenredig is met de jodiumconcentratie, hetgeen niet in overeenstemming is met de chemische formule daar dan de concentratie van het joodamylum evenredig zou moeten zijn met de vierde macht van de jodiumconcentratie.

Hieruit blijkt dus, dat men noch uit de resultaten van KÜSTER, noch uit die van KATAYAMA kan besluiten tot het feit, dat joodamylum *geen* chemische verbinding is; wel kan men zeggen, dat indien ze bestaat, ze niet aan de formule van MYLIUS kan voldoen.

HARRISON [18]) beschouwt het joodamylum als een kolloïdale oplossing van jodium, waarin het amylum als „beschermkolloïde" dienst doet. Hij deed n.l. proeven met verschillende amylumoplossingen en bepaalde de hoeveelheid geadsorbeerd jodium. Deze laatste hoeveelheid kwam overeen met de formule van de adsorptie-isotherm:

$$\frac{x}{m} = \alpha\, c^{\frac{1}{n}}.$$

Hoe grooter de dispersiteitsgraad was, des te meer jodium werd geadsorbeerd. HARRISON zegt niets over de beteekenis van de aanwezigheid van kleine hoeveelheden jodide.

HARRISON tracht bovendien door verschillende proeven

te bewijzen, dat jodium alleen een oogenblik in blauwe (kolloïdale) oplossing kan bestaan.

Door een alkoholische oplossing van jodium op een bepaalde manier met water te verdunnen kon hij een oogenblik een blauwe kleur waarnemen. Hetzelfde vond hij bij proefnemingen met joodzuur en joodkalium in water. Het is mij evenwel nooit mogen gelukken, dezelfde verschijnselen waar te nemen, ook niet, wanneer precies volgens het voorschrift van HARRISON werd gewerkt. Bovendien vond HARRISON, dat langzame toevoeging van joodkalium bij joodamylum de kleur via violetrood-oranje naar geel verandert. Hij verklaart dit n.b. door aan te nemen, dat door toevoeging van joodkalium de beschermende werking van het amylum verminderd wordt. Maar over den invloed van andere zouten spreekt hij niet.

Uit een ultramicroscopisch onderzoek vond hij, dat de deeltjesgrootte van joodamylum door de toevoeging van alkohol toeneemt, maar door verhitten en kaliumjodide afneemt. Dus door stoffen, die den dispersiteitsgraad zoowel verhoogen als verlagen, wordt de kleur van het joodamylum van blauw via verschillende tusschentinten naar geel veranderd.

We zien hieruit, dat de proeven van HARRISON niet bijdragen tot opheldering van de joodamylumkwestie.

LOTTERMOSER [19]) behandelt joodamylum onder het hoofdstuk: Adsorptie van opgelost jodium.

Zooals MYLIUS reeds gevonden had, kleurt ook cholzuur zich met jodium blauw, wat door KÜSTER nader onderzocht is. Later vond BILTZ [20]), dat ook basisch lanthaniumacetaat zich met jodium blauw kleurt, en dat ook hier de hoeveelheid weggenomen jodium weer voldoet aan de

formule van de adsorptie-isotherm. Ik heb ook nog vele anorganische adsorbentia onderzocht, evenwel was er geen, dat jodium met eene blauwe kleur adsorbeerde. Zooals blijken zal, hebben BARGER en zijn medewerkers vele organische stoffen gevonden, die met jodium blauw kleuren.

BARGER en FIELD [21]) vonden, dat saponarine ook met jodium een blauwe verbinding vormt.

Zij geven op, dat saponarine een kristallijne stof is, die in water bij 18° oplost in een verhouding 1 : 7100. *De zuiver waterige oplossing wordt evenwel door jodium niet blauw gekleurd,* ook het vaste kristallijne product zelf niet. Maakten zij evenwel een oververzadigde oplossing van saponarine in water, dan bleef de overmaat in *kolloïdale* oplossing *en adsorbeerde het jodium met een blauwe kleur.* Deze blauwe oplossing is een negatief geladen suspensiekolloïd, hetgeen ze door uitvlokkingsproeven vaststelden. Het gedraagt zich dus qualitatief juist als het joodamylum.

Het joodsaponarine adsorbeert ook kaliumjodide, hetgeen ze uit geleidingsvermogenproeven vaststelden. Bovendien vonden zij, dat ook joodsaponarine door overmaat kaliumjodide roodviolet wordt. Evenwel oefenen andere zouten een dergelijke werking uit; ze vonden, dat rhodanide nog sterker werkt dan jodide, en wel is de volgorde der werking der anionen a.v. rhodanide> jodide> bromide> nitraat> chloride>sulfaat. Hier komt dus de lyotrope reeks voor den dag.

Bovendien onderzochten ze het gedrag van cholzuur met jodium. Het kristallijne cholzuur vormde met jodium een kristallijne verbinding, die zich eerst bij een bepaalde verhouding tusschen jodium en cholzuur afscheidt. De verbinding bevatte 29,5—30,1 % jodium, volgens de formule

van MYLIUS bevat het 31,3 % jodium. Het maakt dus den indruk, dat hier een chemische verbinding wordt gevormd. Het amorfe cholzuur gedraagt zich evenwel weer volkomen als het amylum en neemt wisselende hoeveelheden jodium uit de oplossing, welke hoeveelheid afhankelijk is van de oorspronkelijke concentratie van het jodium.

BARGER en STARLING[22]) vonden, dat vele organische stoffen met jodium een blauwkleuring geven. Deze kleuring treedt evenwel slechts op, wanneer men uitgaat van kolloïdale oplossingen. Bij vele stoffen was bovendien de aanwezigheid van een zekere hoeveelheid electrolyt noodig om de blauwkleuring te veroorzaken. Bij sommige stoffen wordt de joodopname sterk bevorderd door zuren; zoo moet bij het 5—8 dimethylthyoflavon minstens 0,0001 N HCl aanwezig zijn, opdat de blauwkleuring optrede. Onder de onderzochte stoffen waren er vele, die met jodium blauwe mengkristallen geven (o.a. cumarinen en derivaten).

Eigenaardig is het, dat de hoeveelheid jodium, die noodig was om blauwkleuring te veroorzaken, voor verschillende stoffen zoo sterk uiteenliep. Bovendien is de tijd, die verloopt tusschen de toevoeging van het jodium en de blauwkleuring, zeer verschillend.

BARGER, die al deze verbindingen als adsorptiebindingen beschouwt, zegt, dat de adsorptie hier slechts langzaam plaats heeft; speciaal is dit het geval bij het 5 methyl-8 isopropylflavon. Het dient evenwel opgemerkt te worden, dat BARGER en STARLING de verschillende blauwe verbindingen niet ultramicroscopisch hebben onderzocht, zoodat het in 't geheel niet zeker is, of al die blauwe kleurstoffen in water in kolloïdalen toestand aanwezig zijn, en of deze verbindingen dan niet als chemische moeten worden be-

schouwd. Vele stoffen toch vormen met jodium blauwgekleurde oxydatieproducten. Het langzame intreden van de blauwkleuring zou men dan natuurlijk aan de geringe reactiesnelheid kunnen toeschrijven. Zoo vormt pyramidon in waterige oplossing met een groote overmaat jodium een bruin neerslag, met minder jodium daarentegen een blauwgekleurde oplossing, die bij staan via rood weer naar lichtgeel en ten slotte naar kleurloos terugloopt. Deze blauwe kleurstof werd nu ultramicroscopisch bij Prof. KRUYT onderzocht. Het bleek, dat noch de waterige pyramidonoplossing, noch de blauw gekleurde oplossing met jodium een Tyndall-effect vertoonden. In het ultramicroscoop was bij geen der beide vloeistoffen een kegel zichtbaar, ook niet, wanneer de concentraties der componenten op verschillende manieren werden veranderd.

Het belangrijkste uit het onderzoek van BARGER is, dat saponarine in ware oplossing met jodium geen blauwe verbinding geeft, de kolloïdale oplossing daarentegen wel. Hier kan men dus moeilijk meer spreken van een chemische verbinding.

Voor het joodamylum is dit evenwel nog niet bewezen. Wanneer we de resultaten van alle onderzoekers samenvatten, kunnen we zeggen, dat:

a. de onderzoekers, welke zich verklaren vóór een chemische theorie, niet hebben opgehelderd, waarom het joodamylum verschillende hoeveelheden jodium opneemt, wanneer men de concentratie van het jodium in de vloeistof verandert.

b. de onderzoekers, welke zich voor de adsorptietheorie verklaren, geen afdoend bewijs hebben geleverd, dat de chemische theorie onjuist is, en waarom bovendien de

aanwezigheid van sporen jodide noodzakelijk is, om joodamylum te vormen.

Ik heb daarom nog eens een onderzoek ingesteld, om de kwestie op te helderen, of joodamylum een adsorptiebinding of een chemische verbinding is.

Gang van het onderzoek.

1. Joodamylum werd bereid, dit werd ultra-microscopisch onderzocht; tevens werden er verschillende proefjes mee genomen.

2. De adsorptieproeven van KÜSTER en KATAYAMA werden herhaald. Daar mijn resultaten niet veel van de hunne afwijken, en daar men er toch geen zekere conclusies uit kan trekken tegen de chemische theorie, zullen hieronder de resultaten niet worden medegedeeld. Evenwel werden de proeven van KÜSTER nog verder doorgevoerd. Wanneer n.l. joodamylum te beschouwen is als amylum, dat jodium adsorbeert, dan moeten stoffen, die de oppervlaktespanning sterk verlagen, de adsorptie van het jodium verminderen. Tevens werd nagegaan, of de hoeveelheid *jodide,* welke weggenomen wordt, ook verschilt wanneer men de jodideconcentratie in de vloeistof verandert.

3. Het gedrag van indifferente adsorbentia werd nagegaan ten opzichte van een oplossing van jodium in joodkalium. Daar de proeven met kool het meest typisch zijn, zullen de resultaten, welke verkregen werden, alleen met dit adsorbens worden medegedeeld. In 't bijzonder werd er op gelet, of kool behalve jodium ook jodide adsorbeert. Men kan n.l. niet veronderstellen, dat kool met jodium

en jodide een chemische verbinding vormt. Tevens werd weer de invloed nagegaan van stoffen, die de oppervlaktespanning verlagen.

4. Wanneer amylum zoowel jodium als jodide adsorbeert, moet er ook een bepaalde hoeveelheid jodide in oplossing komen, wanneer men amylumoplossing met vast jodium schudt. Het jodium vormt n.l. met water het volgende evenwicht

$$J_2 \leftrightarrows 2\,J' + 2\,\oplus.$$

Wanneer nu het jodide telkens wordt weggenomen door adsorptie, kan het evenwicht zich telkens verplaatsen naar rechts, tot er evenwicht is tusschen jodideconcentratie in de vloeistof en in het amylum. Wanneer men dus amylum schudt met jodium, zal het geleidingsvermogen van het mengsel moeten stijgen.

Daar broom en bromide zich ten opzichte van amylum analoog gedragen met jodium-jodide, werden dezelfde proeven met broom en amylum uitgevoerd. Ook het broomamylum gedraagt zich als een negatief suspensiekolloïd, en er is, zooals mij bleek, voor de vorming ervan ook bromide noodig.

5. Daar bij de proeven volgens KÜSTER het evenwicht in de vloeistof telkens verplaatst wordt door het uitvlokken, en dit bij de uitschudproeven volgens KATAYAMA ook het geval is, heb ik gezocht naar een middel, om zonder de toevoeging van andere reagentia zoowel de joodionen als de jodiumconcentratie in de vloeistof direct te bepalen. Deze proeven werden uitgevoerd met de jodiumelectrode en hebben tot belangrijke resultaten gevoerd.

1. Joodamylum werd bereid, door een 5 % amylum-

oplossing (oplosbaar zetmeel) met een overmaat jood-joodkalium te behandelen en daarna uit te vlokken met calciumchloride. Vervolgens werd gefiltreerd en zoolang uitgewasschen tot het joodamylum kolloïdaal (blauw-violet) door het filter liep. Deze vloeistof werd onder het ultramicroscoop onderzocht.

De rest werd aan de lucht gedroogd, en vormde toen een donker blauw-zwart glanzend poeder. Een weinig van dit poeder werd in een mortier met water afgewreven, op deze manier werd na affiltreeren een heldere blauwe vloeistof verkregen. De bovengenoemde vloeistof en de laatste vertoonden zeer sterk het Tyndall-effect; onder het ultramicroscoop vertoonden ze het typische beeld van een suspensiekolloïd. Er was n.l. een duidelijke kegel met veel gele deeltjes, die in levendige Brownsche beweging waren. Zooals reeds uit een onderzoek van COEHN (1899) volgt, gedraagt het joodamylum zich als een negatief geladen suspensiekolloïd. Wanneer nu het joodamylum in de cuvet met een druppel thiosulfaat werd ontkleurd, veranderde het beeld niet, zelfs niet na staan. Dit is wel eigenaardig, daar in een oplossing van amylum, ook in zeer groote verdunning, onder het ultramicroscoop wel steeds een duidelijke kegel zichtbaar was, evenwel waren hierin nooit deeltjes te onderscheiden, die in Brownsche beweging waren.

Met de heldere blauwe kolloïdale oplossing van het joodamylum werden tevens de volgende proeven genomen:

1e. Bij 10 c.m.^{3} der oplossing werd 0,1 c.m.^{3} N kaliumjodide gevoegd, dit had geen invloed op de kleur. Wanneer evenwel meer dan 1 c.m.^{3} werd toegevoegd, veranderde de kleur naar den violetten kant.

2e. Bij verwarming verdween de kleur, deze kwam evenwel bij afkoeling weer terug.

3e. Metaalzouten hadden geen invloed op de kleur.

4e. Toevoeging van spiritus doet de intensiteit van de kleur verminderen. Wanneer veel spiritus wordt toegevoegd, verdwijnt de kleur. Van de verschijnselen, welke HARRISON opgeeft, heb ik nooit iets waargenomen. De werking van den spiritus kan men beter verklaren, indien men aanneemt, dat joodamylum een adsorbtiebinding is, dan dat het een chemische verbinding is.

5e. De toevoeging van een weinig 0,001 N jodiumoplossing in joodkalium doet de intensiteit van de blauwe kleur een weinig toenemen. Ook dit verschijnsel kan men op beide manieren interpreteeren.

6e. Wanneer men joodamylum met tetrachloorkoolstof schudt, wordt het jodium onttrokken aan de waterlaag. Voor de interpretatie van dit verschijnsel geldt hetzelfde als onder 5 is gezegd.

2. In de eerste plaats werd nagegaan, hoeveel jodide er werd weggenomen bij de vorming van het joodamylum.

Gebruikt werd een ± 0,01 N jodium in ± 0,016 N kaliumjodide. Na de titratie van het vrije jodium werd de totale hoeveelheid jodide volgens VOLHARD getriteerd. Door de hoeveelheid jodide, welke uit het jodium was ontstaan, af te trekken, werd de oorspronkelijke hoeveelheid jodide gevonden.

Verder werd bij de proeven steeds 25 c.m.^{3} 2,5 % amylumoplossing gebruikt, die na toevoeging van de jodiumoplossing met 40 c.m.^{3} 4 N zwavelzuur en water tot 100 c.m.^{3} werd aangevuld. Vervolgens werd goed

omgeschud en den volgenden dag werd een bepaald deel van de bovenstaande vloeistof afgepipeteerd en het in oplossing gebleven jodium en jodide op de beschreven manier bepaald.

10 c.m.^{3} der tienmaal verdunde jodiumoplossing bond $\left.\begin{matrix}9{,}75\\9{,}75\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,01 N thio, de zoo verkregen oplossing bond $\left.\begin{matrix}10{,}49\\10{,}47\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,025 N zilvernitraat.

Hieruit blijkt, dat 10 c.m.^{3} der tienmaal verdunde oplossing een hoeveelheid jodide bevat overeenkomende met 6,58 c.m.^{3} 0,025 N.

I. 25 c.m.^{3} 2,5 % amylum + 10 c.m.^{3} jodiumoplossing etc. tot 100 c.m.^{3} Volgenden dag 10 c.m.^{3} afgepipeteerd;

gebonden werd $\left.\begin{matrix}2{,}4\\2{,}6\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,01 N thio

en $\left.\begin{matrix}6{,}4\\6{,}2\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,025 N $AgNO_3$.

II. 25 c.m.^{3} 2,5 % amylumoplossing + 5 c.m.^{3} jodiumoplossing etc. tot 100 c.m.^{3} Volgenden dag afgepipeteerd:

gebonden werd $\left.\begin{matrix}0{,}6\\0{,}75\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,01 N thio

en $\left.\begin{matrix}2{,}72\\2{,}60\end{matrix}\right\}$ c.m.^{3} 0,025 N $AgNO_3$

Uit proef I volgt, dat er weggenomen is per 10 c.m.^{3} een hoeveelheid jodium, welke correspondeert met 7,34 c.m.^{3} 0,01 N, en een hoeveelheid jodide, welke correspondeert met 2,95 c.m.^{3} 0,01 N; terwijl deze hoeveelheden bij proef II bedragen: 4,27 c.m.^{3} 0,01 N jodium en 2,02 c.m.^{3} 0,01 N jodide.

Zooals men dus ziet, is ook de hoeveelheid jodide, welke weggenomen wordt, afhankelijk van de concen-

tratie in de vloeistof. Wanneer men bovendien de verhouding nagaat van de hoeveelheden jodium en jodide, welke weggenomen zijn, dan bedraagt deze

$$\frac{7,34}{2,95} = \pm 2,5 \text{ bij proef I en}$$

$$\frac{4,27}{2,02} = \pm 2,2 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{II.}$$

Bij een duplobepaling was deze verhouding bij I, 2,8 en bij II, 2,15.

Ook deze verhouding is niet constant en komt bovendien in 't geheel niet overeen met de formule van MYLIUS. De proeven wijzen er dus sterk op, dat we hier met een adsorptieproces te doen hebben.

Bovendien werden proeven ingezet met een amylumoplossing, waaraan verschillende concentraties van een jodiumoplossing in kaliumjodide werden toegevoegd. Daaraan werden verschillende hoeveelheden spiritus (tot 5 %) toegevoegd en vervolgens werd de hoeveelheid verdwenen jodium vergeleken met die, welke weggenomen wordt, wanneer de spiritus afwezig is.

Het bleek, dat de hoeveelheid spiritus geen of althans zeer weinig invloed had. Om deze reden zal ik de verschillende resultaten hier achterwege laten. Ook de invloed van isobutylalkohol, dat de oppervlaktespanning sterk verlaagt is zeer gering, zooals uit de onderstaande proeven blijkt:

I. 25 c.m.^{3} 2,5 % amylum + 10 c.m.^{3} 0,1 N jodium + 40 c.m.^{3} 4 N H_2SO_4 + water tot 100 c.m.^{3}

II als I, maar bevatte tevens 5 c.m.^{3} isobutylalkohol per 100 c.m.^{3}

III als I, maar met 5 c.m.^{3} 0,1 N jodium per 100 c.m.^{3}
IV als II, „ „ „ „ „ „ „

Zoowel na 2 dagen als na 5 dagen werd van de bovenstaande vloeistoffen 10 c.m.^{3} afgepipeteerd en met 0,01 N thiosulfaat getitreerd.

	Na 2 dagen	Na 5 dagen
I.	2,00 en 2,05 c.m.^{3} 0,01 N thio	2,45 c.m.^{3} 0,01 N thio
II.	2,40 en 2,45 „ „ „	2,65 „ „ „
III.	0,35 en 0,40 „ „ „	0,70 „ „ „
VI.	0,38 en 0,40 „ „ „	0,70 „ „ „

Uit deze proeven blijkt dus een zeer geringe invloed van het isobutylalkohol op de adsorptie. Zouden we nu met een gewone adsorptie van jodium te doen hebben, dan zou isobutylalkohol juist een grooten invloed moeten hebben. Het is evenwel ook mogelijk, dat het ion J_3' hoofdzakelijk wordt geadsorbeerd.

Nu blijkt uit proeven van MICHAËLIS en LACHS [23]), dat bij ionenadsorpties niet-electrolyten slechts een kleine rol spelen. Dit komt dus overeen met de opvatting, dat het J_3-ion zou worden geadsorbeerd. Evenwel is dit weer niet in directe overeenstemming met het feit, dat door vergrooting van de kaliumjodideconcentratie in de vloeistof de hoeveelheid weggenomen jodium geringer wordt. Zou nu het ion J_3 worden geadsorbeerd, dan zou door de vergrooting van de joodionenconcentratie de trijoodionenconcentratie ook moeten toenemen, daar het volgende evenwicht bestaat:

$$J_2 + J' \leftrightarrows J_3'.$$

Evenwel kunnen nog verschillende andere bijproducten ontstaan, waardoor de zaak veel gecompliceerder wordt; bovendien kan het kaliumjodide zelf een rol spelen bij de adsorptie, waardoor men niet meer met zekerheid kan zeggen, welk ion wordt geadsorbeerd.

De invloed van de hoeveelheid kaliumjodide blijkt uit de volgende proeven:

	Volgende dag 10 c.m.^{3} met 0,01 N thio
I. 25 c.m.^{3} 2,5 % amyl. + 10 c.m.^{3} 0,1 N spir. jodiumopl. + 15 c.m.^{3} water + 200 m.gr. K J	2 c.m.^{3} 0,01 N thio
II. 25 c.m.^{3} 2,5 % amyl. + 10 c.m.^{3} 0,1 N spir. jodiumopl. + 15 c.m.^{3} water + 500 m.gr. K J	4 „ „ „
III. 25 c.m.^{3} 2,5 % amyl. + 10 c.m.^{3} 0,1 N spir. jodiumopl. + 15 c.m.^{3} water + 1 gr. K J	5,2 „ „ „
IV. 25 c.m.^{3} 2,5 % amyl. + 10 c.m.^{3} 0,1 N spir. jodiumopl. + 15 c.m.^{3} water + 5 gr. K J	geen uitvlokking meer

3. *Adsorptieproeven met kool.*

Voor de proeven werd bloedkool van MERCK gebruikt, welke een zeer groot oppervlakte had en kleurstoffen zeer sterk adsorbeerde. De proeven werden op dezelfde wijze uitgevoerd als beschreven is bij de proeven met amylum.

10 c.m.³ jodiumoplossing verdund tot 100 c.m.³, hiervan werd 10 c.m.³ gepipeteerd, deze bond

$$\left.\begin{matrix}9{,}75\\9{,}75\end{matrix}\right\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,01 N thio}$$

$$\text{en daarna } \left.\begin{matrix}10{,}49\\10{,}47\end{matrix}\right\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,025 N zilvernitraat.}$$

Deze verdunde 10c. m.³ bevat dus een hoeveelheid jodide, welke overeenkomt met 6,58 c.m.³ 0,025 N.

I. 250 m.gr. kool + 25 c.m.³ jodiumoplossing + 40 c.m.³ 4 N zwavelzuur + water tot 100 c.m.³, daarna 15 minuten geschud, laten staan tot den volgenden dag, daarna 10 c.m.³ afgepipeteerd:

$$10 \text{ c.m.}^3\text{: } \left.\begin{matrix}5{,}1\\5{,}1\end{matrix}\right\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,01 N thio}$$

$$\text{daarna } \left.\begin{matrix}4{,}2\\4{,}3\end{matrix}\right\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,025 N zilvernitraat.}$$

Er is dus 24,35—5,1 = 19,25 c.m.³ 0,01 N jodium geadsorbeerd en 6,58—(4,25—0,2) = 2,53 c.m.³ 0.025 N jodide geadsorbeerd = 6,32 c.m.³ 0,01 N.

Verhouding geadsorbeerd jodium tot jodide = 3 : 1.

Omgerekend op 100 m.gr. kool is er in 't geheel 7,7 c.m.³ 0,1 N jodium en 2,53 c.m.³ 0,1 N jodide geadsorbeerd.

Een duplobepaling leverde een verhouding van 3,3 : 1.

II. 100 m.gr. kool + 10 c.m.³ jodium + 40 c.m.³ 4 N zwavelzuur + water tot 100 c.m.³ verder als I, volgenden dag 10 c.m.³ gepipeteerd:

$$10 \text{ c.m.}^3 \left.\begin{matrix}2{,}32\\2{,}35\end{matrix}\right\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,01 N thio}$$

$$\text{daarna } \left.\begin{matrix}6{,}9\\6{,}7\end{matrix}\right\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,025 N zilvernitraat.}$$

Er is 9,75 — 2,33 = 7,42 c.m.³ 0,01 N jodium per 10 c.m.³ geadsorbeerd

en 6,58 — (6,8 — 0,94) = 0,72 c.m.³ 0,025 N jodide per 10 c.m.³ geadsorbeerd = 1,80 c.m.³ 0,01 N jodide.

Verhouding geadsorbeerd jodium tot jodide = 4,1 : 1.

Bij een duplobepaling bedroeg deze verhouding 3,9 : 1.

Uit deze proeven blijkt dus duidelijk, dat de kool zoowel jodium als jodide adsorbeert. Dat amylum ook jodide tegelijk met jodium aan de oplossing onttrekt, behoeft nog niet op een chemische verbinding te wijzen.

Evenals bij de proeven met amylum had de aanwezigheid van spiritus en isobutylalkohol slechts geringen invloed. Ik wil hier niet alle resultaten weergeven, doch slechts het resultaat vermelden van een proef, welke volkomen analoog werd uitgevoerd aan bovenstaande proef II, maar waarbij tevens 5 % isobutylalkohol aanwezig was.

III als proef II, doch met 5 % isobutylalkohol.

Volgende dag

$$10 \text{ c.m.}^3 \begin{matrix} 4{,}1 \\ 4{,}0 \end{matrix} \Big\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,01 N thio}$$

$$\text{daarna } \begin{matrix} 7{,}60 \\ 7{,}50 \end{matrix} \Big\} \text{ c.m.}^3 \text{ 0,025 N zilvernitraat.}$$

Er is dus 9,75—4,05 = 5,70 c.m.³ 0,01 N jodium per 10 c.m.³ geadsorbeerd en 6,58—(7,50—1,62) = 0,70 c.m.³ 0,025 N jodide = 1,75 c.m.³ 0,01 N jodide.

De verhouding tusschen geadsorbeerd jodium en jodide is dus nu 3,3 : 1.

Volgens deze proef heeft isobutylalkohol géén of althans zeer weinig invloed op de adsorptie van het jodiumion,

wat overeenkomt met hetgeen bij de proeven met amylum was gevonden.

Uit alle proeven blijkt dus, dat amylum zich qualitatief volkomen gedraagt als kool, wat betreft het wegnemen van jodium of jodide.

4. Er werd een serie proeven uitgevoerd, waarbij 200 m.gr. jodium geschud werd met een amylumoplossing; vervolgens werd na verschillende tijden het geleidingsvermogen van het mengsel bepaald. Analoge proeven werden met broom en amylum uitgevoerd, waarbij qualitatief dezelfde resultaten werden gevonden als met jodium en amylum.

Hieronder worden slechts de resultaten met jodium en amylum vermeld. Daar het niet op absolute waarden aankomt, wordt hieronder steeds de gevonden weerstand R van de vloeistof in het geleidingsvermogenvat vermeld. De waarden zijn niet omgerekend tot het geleidingsvermogen. De bepalingen zijn bij dezelfde temperatuur uitgevoerd. De amylumoplossing was bereid in „geleidingsvermogenwater" [1*]), dat zelf een geleidingsvermogen had van $1{,}5 \times 10^{-6}$.

I. 25 c.m.^{3} amylumoplossing + water tot 100 c.m.^{3}:

$$R = 1{,}43 \times 10^4$$

II. 200 m.gr. jodium + water tot 100 c.m.^{3}

Geschud, na 5 minuten $R = 1{,}04 \times 10^4$

na 24 uur $R = 0{,}7 \times 10^4$

[1*]) Hieronder wordt verstaan: water, dat onder bepaalde voorzorgen is gedestilleerd en een minimum hoeveelheid electrolyt bevat, en dat als oplossingsmiddel dient bij de bepaling van het geleidingsvermogen van een waterige oplossing.

III. 25 c.m.^{3} amylum + 200 m.gr. jodium + water tot 100 c.m.^{3}
Geschud, na 5 minuten $R = 0{,}37 \times 10^4$
na 24 uur $R = 0{,}29 \times 10^4$.

Daar jodium en joodamylum aan het licht snel ontleden, werden de proeven II en III in flesschen van bruin glas uitgevoerd en op een donkere plaats bewaard.

Toch blijkt uit proef II, dat de jodiumoplossing in water ook al vrij snel een weinig jodide vormt.

Uit proef III blijkt, dat na 5 minuten schudden de weerstand van het mengsel veel kleiner is dan de som der beide weerstanden van I en II, zoodat er reeds een merkbare hoeveelheid jodide is gevormd.

Toch zijn uit deze proeven geen zekere conclusies te trekken, daar het jodium oxydeerend werkt op amylum, waarbij jodide ontstaat. (Zie ook de proeven over invloed van de temperatuur op de gevoeligheid van de joodamylumreactie).

Er zijn ook proeven genomen met oplossingen van jodium in kaliumjodide met en zonder amylum. Door de toevoeging van amylum daalt het geleidingsvermogen. Zie de proeven van PADAO en SAVARI.

5. *Proeven met de jodiumelectrode.*

Getracht werd, door proeven met een jodiumelectrode te nemen, definitief vast te stellen, of joodamylum een adsorptiebinding dan wel een chemische verbinding is.

Uitgegaan werd van de volgende redeneering:

Wanneer joodamylum een chemische verbinding is, die in waterige oplossing gedissocieerd is, en wanneer men het de algemeene formule heeft van $Amyl_x\ J_y\ HJ_z$ [1*]),

[1*]) Hierin kan H J ook worden vervangen door een jodide.

dan is deze stof in waterige oplossing gedissocieerd in $H^{\cdot}$ en $Amyl_x\ J_y\ J'_z$, terwijl het anion ook weer in de componenten is gedissocieerd. Dit laatste evenwicht kan nu door de volgende vergelijking worden voorgesteld:

$$Amyl_x\ J_y\ J'_z \leftrightarrows xAmyl + yJ + zJ'.$$

We kunnen hierop nu de wet van de massawerking toepassen en vinden dan, dat:

$$\frac{[Amyl]^x \cdot [J]^y \cdot [J']^z}{[Amyl_x\ J_y\ J_z]'} = K \qquad (1)$$

In deze vergelijking stellen de stoffen tusschen haakjes de concentraties dier stoffen voor.

Nu valt op te merken, dat het joodamylum zelf een zeer moeilijk oplosbare stof is. De ware oplosbaarheid is zeer klein, we mogen dus $[Amyl_x\ J_y\ J_z]'$ constant rekenen.

De amylumconcentratie mogen we, wanneer we steeds met een overmaat amylum werken ook constant rekenen, daar de ware oplosbaarheid van het amylum slechts zeer gering is, en de overmaat in kolloïdale oplossing is. $[Amyl]^x$ is dus ook een constante. Wanneer we nu de proeven steeds zoo uitvoeren, dat amylum geschud wordt met een weinig jodide en een overmaat jodium, zoodat een deel van dit laatste als „Bodenkörper" aanwezig blijft, dan is de jodiumconcentratie ook steeds dezelfde, d. w. z. $[J]$ is ook constant.

Uit deze redeneering volgt, dat bij het schudden van een overmaat amylumoplossing met een weinig jodide en vast jodium de jodideconcentratie constant moet blijven, immers in de vergelijking (1) is

$[Amyl]^x$ en $[J]^y$ en $[Amyl_x\ J_y\ J_z]'$ constant,

m. a. w.

$$[J'] = K_1 \qquad (2)$$

Om nu het evenwicht in de vloeistof niet te veranderen, werd de jodideconcentratie steeds berekend uit de metingen met een jodiumelectrode.

Berekening der jodideconcentratie.

Volgens de formule van NERNST wordt het potentiaalverschil tusschen een jodiumelectrode en een vloeistof, die jodiumionen bevat, uitgedrukt door de volgende formule:

$$E = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{[J_2] \times C}{[J']^2}.$$

Wanneer de temperatuur 25° is, wordt

$$E = E_0 + 0{,}02955 \log_{10} \frac{[J_2]}{[J']^2}.$$

Wanneer nu $[J_2]$ en $[J']$ gelijk 1 zijn wordt

$$E = E_0.$$

Volgens metingen door MAITLAND [24]) uitgevoerd, wordt E in een dergelijk geval, wanneer de meting tegen een normaal calomelelectrode wordt uitgevoerd

$$E_c = E_0 = 0{,}3418 \text{ Volt.}$$

De potentiaal van een jood-jodide oplossing wordt dan

$$E_c = 0{,}3418 + 0{,}02955 \log \frac{[J_2]}{[J']^2},$$

wanneer de meting tegen een N calomelelectrode wordt uitgevoerd bij 25°.

Wanneer we nu de proeven zoo uitvoeren, dat er steeds jodium als „Bodenkörper" aanwezig is, dan is de jodiumconcentratie in water constant en wel bedraagt ze bij 25°: $1{,}34 \times 10^{-3}$ molair.

Dus dan wordt

$$E_c = 0{,}265 - 0{,}0591 \log J' \text{ (bij 25°)}.$$

of wanneer men den potentiaal omrekent ten opzichte van een nulelectrode wordt:

$$E = 0{,}825 - 0{,}0591 \log J' \text{ Volt (bij } 25°).$$

Wanneer $-\log J' = p_{J'}$ de ioodionenexponent voorstelt, is deze dus gelijk aan

$$p_{J'} = \frac{E - 0{,}825}{0{,}0591} \text{ (bij } 25°).$$

Uitvoering der bepaling. Een jodiumelectrode werd eenvoudig gemaakt, door een klein draadje platina in een capillair te smelten. Het stukje platina werd vervolgens op de gewone manier geplatineerd. De capillair werd verder gedeeltelijk gevuld met kwik, dat onderin de capillair in aanraking was met het platina. Wanneer een dergelijke electrode in een jodiumoplossing wordt gedompeld, gedraagt ze zich als een jodiumelectrode. De meting geschiedde verder tegen een normaalcalomelelectrode.

Om de electromotorische kracht van de zijketen te meten, werd de compensatiemethode van DU BOIS—RAYMOND toegepast [25]). De electromotorische kracht werd, wanneer de capillairelectrometer geen potentiaalverschil meer aanwees, direct afgelezen op een nauwkeurigen voltmeter van HARTMANN en BRAUN, die zelf een weerstand heeft van 1000 Ω, wanneer hij is ingeschakeld op 1,5 Volt en een schaalverdeeling heeft in 10 millivolts. Door het aanbrengen van een spiegeltje onder den wijzer is de parallactische fout vermeden en men kan tot op 1 à 2 millivolt nauwkeurig aflezen.

Zooals reeds is opgemerkt, werd in de zijketen een capillairelectrometer (gesloten vorm) gebruikt, om te controleeren, dat geen stroom meer doorging. De jodiumelectrode werd met de N calomelelectrode door middel van een vat gevuld met verzadigd kaliumchloride verbonden.

Uit enkele blanco proeven bleek, dat de jodiumelectrode reeds enkele minuten na het indompelen in de te meten vloeistof in evenwicht was. Wanneer n.l. de meting werd uitgevoerd vijf minuten na het indompelen en den volgenden dag werd herhaald, was de afgelezen electromotorische kracht dezelfde gebleven.

De proeven werden steeds bij kamertemperatuur uitgevoerd; hiermee werd bij de berekening rekening gehouden.

Beschrijving der proeven. Bereid werd een 2,5 % oplossing van oplosbaar zetmeel. 25 c.m.^{3} dezer oplossing werd gemengd met verschillende hoeveelheden eener 0,1 N oplossing van kaliumjodide en vervolgens werd met water in een maatkolf tot 50 c.m.^{3} aangevuld. Daarna werd overgespoeld in een glazen stopfleschje en een weinig zuiver poedervormig jodium toegevoegd Vervolgens werd het mengsel geschud tot het evenwicht was bereikt. Dit werd nog nagegaan, door na de meting opnieuw te schudden en dan te constateeren, dat het potentiaalverschil inderdaad niet was veranderd.

Bovendien werden alle proeven ook uitgevoerd met oplossingen van jodium in dezelfde hoeveelheid kaliumjodide als boven was gebruikt, nu evenwel zonder amylum. Op deze manier werd de joodionenconcentratie ook vóór de proef bepaald en kon worden berekend, hoeveel joodionen door het amylum waren weggenomen.

De proeven zijn alle 2 à 3 maal uitgevoerd, de gevonden waarden stemden goed overeen. In onderstaande tabel zullen slechts de gemiddelde waarden weergegeven worden.

In tabel I zijn weergegeven de metingen van de vloei-

stoffen zonder amylum, in tabel II die bij aanwezigheid van amylum.

In de eerste kolom is vermeld, hoeveel c.m.^{3} 0,1 N kaliumjodide per 50 c.m.^{3} was toegevoegd.

In de tweede kolom is de afgelezen electromotorische kracht (tegen de N calomelelectrode gemeten), weergegeven.

In de derde kolom is de hieruit berekende joodionenexponent vermeld en in de vierde kolom de daarmede overeenkomende joodionenconcentratie.

Tabel I. *Proeven met jodium en kaliumjodide bij 25°.*

Gebruikte vloeistof	E. M. K. in Volts tegen N calomelelectrode	$p_{J'}$	$C_{J'}$
I. 0,5 c.m.^{3} 0,1 N KJ + J tot 50 c.m.^{3}	0,4855	3,097	$0{,}80 \times 10^{-3}$
II. 1 „ „ „ „	0,430	2,797	$1{,}60 \times 10^{-3}$
III. 2 „ „ „ „	0,4115	2,483	$3{,}31 \times 10^{-3}$
IV. 5 „ „ „ „	0,389	2,126	$7{,}48 \times 10^{-3}$
V. 10 „ „ „ „	0,371	1,776	$1{,}675 \times 10^{-2}$

Tabel II. *Amylum + jodide + jodium bij 25°.*

Gebruikte oplossing	E.M.K. in Volts tegen N calomelelectrode	$p_{J'}$	$C_{J'}$
I. 25 amyl. 2,5 % + 0,5 c.m.^{3} 0,1 N KJ + J tot 50 c.m.^{3}	0,537	4,602	$2{,}500 \times 10^{-5}$
II. „ „ + 1 „ „ „ „ „	0,495	4,034	$9{,}250 \times 10^{-5}$
III. „ „ + 2 „ „ „ „ „	0,438	2,927	$1{,}183 \times 10^{-3}$
IV. „ „ + 5 „ „ „ „ „	0,404	2,350	$4{,}470 \times 10^{-3}$
V. „ „ + 10 „ „ „ „ „	0.376	1,878	$1{,}325 \times 10^{-2}$

Uit deze gegevens kan men berekenen, hoeveel jodide er telkens door 25 c.m.^{3} 2,5 % amylumoplossing is weggenomen. Daar het amylum 20 % water bevat, komt 25 c.m^3.

2,5 % amylumoplossing met 0,5 gr. droog zetmeel overeen.

In tabel III is nu weergegeven, hoeveel jodide door 1,0 gr. amylum weggenomen is bij de aangegeven eindconcentratie van jodide.

Tabel III. *Weggenomen jodide door 1 gr. amylum.*

Eindconcentratie aan $C_{J'}$	Weggenomen millimol. door 1 gr. amylum	Weggenomen $p_{J'}$[1*]) in millimol. door 1 gr. amylum
$2{,}500 \times 10^{-5}$	$0{,}775 \times 10^{-1}$	1,1107
$9{,}250 \times 10^{-5}$	$1{,}5075 \times 10^{-1}$	0,8218
$1{,}183 \times 10^{-4}$	$2{,}130 \times 10^{-1}$	0,740
$4{,}470 \times 10^{-3}$	$3{,}000 \times 10^{-1}$	0,5214
$1{,}325 \times 10^{-2}$	$3{,}500 \times 10^{-1}$	0,4547

Uit de resultaten dezer proeven is nu niet af te leiden, of het jodide werkelijk als joodion of als trijoodion is weggenomen. Immers is de evenwichtsconstante

$$\frac{[J'][J_2]}{[J_3']} = K$$

bij 25° gelijk aan $1{,}37 \times 10^{-3}$ [26]).

Nu is de molaire jodiumconcentratie bij de genomen proeven steeds $1{,}34 \times 10^{-3}$, dus

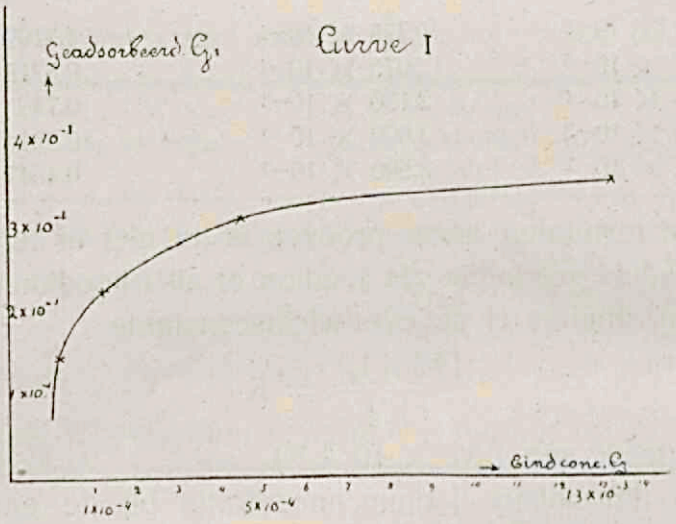
$$[J_3'] = J' \cdot \frac{1{,}34 \times 10^{-3}}{1{,}37 \times 10^{-3}} \text{ (bij 25°)}.$$

Hieruit volgt dat de joodionen en trijoodionenconcentraties bij al deze proeven ongeveer dezelfde zijn. De waarden, welke in de tabellen voor de joodionenconcentraties zijn ingevuld, kunnen dus evenzeer gelden voor de trijoodionenconcentraties.

[1*]) Onder $p_{Y'}$ is hier verstaan de negatieve logarithme van het aantal weggenomen millimolen jodide.

Uit de tabel zien we, dat de eindjodiumionenconcentratie niet steeds dezelfde is, maar afhangt van de hoeveelheid ioodionen, die weggenomen zijn. Dit komt niet overeen met het gedrag van joodamylum als chemische verbinding, zooals in het begin van dit hoofdstuk is betoogd. *We mogen dus besluiten, dat het jodide door het amylum* is **geadsorbeerd.**

Wanneer we nu de resultaten graphisch weergeven en



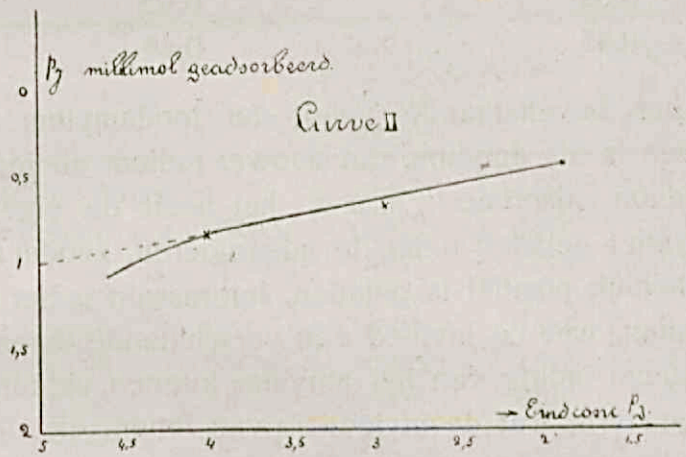
de hoeveelheid joodionen, die door 1,0 gr. amylum zijn geadsorbeerd op de ordinatenas uitzetten en op de abscissenas de correspondeerende eindconcentratie der joodionen, dan blijkt, dat de curve, die de verschillende punten verbindt, volkomen het type heeft van een adsorptieisotherm (Zie curve I).

Wanneer men daarentegen de negatieve logarithme van de geadsorbeerde hoeveelheid joodionen ($p_{J'}$) op de ordinatenas uitzet en op de abscissenas de negatieve

logarithme van de daarmee overeenkomende eindconcentratie van joodionen in de vloeistof, dan blijkt, dat de verschillende punten ongeveer op een rechte liggen (zie curve II), m. a. w. de betrekking welke bestaat tusschen de geadsorbeerde hoeveelheid en de eindconcentratie in de vloeistof, welke voorgesteld wordt door de algemeene formule:

$$\frac{x}{m} = \alpha \, c^{\frac{1}{n}}$$

wordt ook hier teruggevonden.



$\frac{x}{m}$ stelt het aantal millimoleculen geadsorbeerde stof voor door 1 gram adsorbens; c. is de bijbehoorende eindconcentratie der vloeistof.

Uit de gelogarithmeerde vergelijking kunnen we α en $\frac{1}{n}$ berekenen. We vinden dan $\alpha = 0{,}802$ en $\frac{1}{n} = 0{,}18$.

$$\text{dus } \frac{x}{m} = 0{,}802 \; c^{0{,}18}$$

Berekenen we nu volgens deze formule de hoeveelheid

geadsorbeerd jodide en vergelijken we deze waarden met de gevonden waarden, dan vinden we de volgende getallen:

Geadsorbeerd jodide ($p_{J'}$) bepaald		Geadsorbeerd jodide ($p_{J'}$) berekend uit $\frac{x}{m} = 0{,}802\ c\ 0{,}18$
I.	1,11	0,93
II.	0,82	0,82
III.	0,74	0,63
IV.	0,52	0,52
V.	0,45	0,44

Uit het bovenstaande volgt, dat joodamylum te beschouwen is als amylum, dat zoowel jodium als jodide- of trijodide-ion adsorbeert, m.a.w. het heeft de eigenschap om negatief geladen ionen te adsorbeeren, zoodat het zelf waarschijnlijk positief is geladen. Interessant is het nu, om na te gaan, wat de invloed van verschillende ionen is, die de positieve lading van het amylum kunnen verminderen, en omgekeerd, wat de invloed is van ionen, die de positieve lading van het amylum kunnen vergrooten. Te verwachten is nu, dat de twee en driewaardige kationen de positieve lading zullen vergrooten, en dus de adsorptie van het jodide-ion zullen bevorderen, terwijl omgekeerd twee en driewaardige anionen de neiging zullen hebben, om het amylum om te laden, d.w.z. dat ze de adsorptie van het jodide zullen verminderen.

Bij de volgende proeven werd steeds 2 c.m.^{3} 0,1 NKJ per 50 c.m.^{3} gebruikt. Verder werden de resultaten der proeven bij aanwezigheid van 25 c.m.^{3} 2,5 % amylumoplossing per 50 c.m.^{3} vergeleken met die zonder amylum.

Vervolgens werd weer een overmaat zuiver jodium toegevoegd en het beïnvloedende kation of anion, waarna geschud werd tot het evenwicht was bereikt. In onderstaande tabel zijn de resultaten weergegeven. Dat bij de proef met amylum, jodide en jodium, zonder verdere toevoeging, een veel grooter potentiaalverschil werd gevonden dan vroeger, moet waarschijnlijk verklaard worden uit het gebruik van een verschillend bereide amylumoplossing.

Tabel IV. *Invloed van zouten op de adsorptie.*

Gebruikte oplossing	E.M.K. tegen N electrode *zonder* amylum	Hieruit $p_{J'}$	E.M.K. tegen N electr. *met* amylum	Hieruit $p_{J'}$
I. 2 c.m.³ 0,1 N KJ tot 50 c.m.³	0,413	2,508	0,475	3,56
II. als I, maar bevat 0,010 molair $NaNO_3$	0,413	2,508	0,471	3,49
III. „ I, „ „ 0,010 „ Na_2SO_4	0,415	2,514	0,475	3,56
IV. „ I, „ „ 0,010 „ Na_2HPO_4	0,414	2,511	0,475	3,56
V. „ I, „ „ 0,010 „ HCl	0,415	2,514	0,479	3,63
VI. „ I, „ „ 0,005 „ $BaCl_2$	0,415	2,514	0,505	4,07
VII. „ I, „ „ 0,005 „ $AlCl_3$	0,418	2,516	0,535	4,58
VIII. „ I, „ „ 0,020 „ KCNS	(0,340)		(0,325)	

Uit de tabel volgt, dat de anionen, zelfs als ze twee- en driewaardig zijn, geen merkbaren invloed uitoefenen op de adsorptie van het jodide. Alleen is de werking van het rhodanideion zeer bijzonder, zoowel bij aan- als afwezigheid van amylum. Zooals me uit afzonderlijke proeven bleek, wordt een deel van het rhodanide door het vrije jodium geoxydeerd tot SO_3 en HCN, waarbij dus tegelijkertijd jodide wordt gevormd. De potentiaal tegen de N calomelelectrode zal dus veel lager zijn, dan overeenkomt met de toegevoegde hoeveelheid jodide. Uit het bovenstaande wordt tevens ver-

klaard, waarom rhodanide de gevoeligheid der joodamylum-reactie vermindert.

Wat de werking der kationen aangaat, valt op te merken, dat waterstofionen slechts een zeer geringen invloed hebben op de adsorptie van het jodide-ion door het amylum. Daarentegen vergrooten barium- en aluminiumzouten de hoeveelheid geadsorbeerd jodide sterk, en wel stijgt de invloed met de waardigheid der kationen, hetgeen met de genoemde veronderstelling overeenkomt. In volgend lijstje is weergegeven, hoeveel jodide er geadsorbeerd wordt zonder toevoeging van een zout, bij toevoeging van zoutzuur, van bariumchloride en aluminiumchloride.

Toegevoegd zout	Geadsorbeerd jodide in millimol. door 1 gr. amylum	Eindconcentratie jodide
Niets	$2{,}834 \times 10^{-1}$	$2{,}760 \times 10^{-4}$
0,010 mol. HCl	$2{,}876 \times 10^{-1}$	$2{,}344 \times 10^{-4}$
0,005 mol. $BaCl_2$	$3{,}025 \times 10^{-1}$	$8{,}510 \times 10^{-5}$
0,005 mol. $AlCl_3$	$3{,}084 \times 10^{-1}$	$2{,}630 \times 10^{-5}$

Ofschoon er geen groot verschil bestaat tusschen de hoeveelheden geadsorbeerd jodide, is er wel een aanmerkelijk onderscheid tusschen de hoeveelheden geadsorbeerd jodide en de bijbehoorende eindconcentraties van jodide.

Wanneer we nu het joodamylum als een chemische verbinding beschouwen, is het niet mogelijk de bovengenoemde resultaten te verklaren. Wanneer we het evenwel al een adsorptiebinding beschouwen, dan zijn de bovengenoemde feiten in overeenstemming met de waarnemingen, welke gedaan zijn over den invloed van zouten op positief- en negatief geladen wanden.

Zooals verder nog zal blijken, is de invloed van de verschillende zouten op de adsorptie van het jodide door het amylum qualitatief volkomen dezelfde, als de invloed der zelfde zouten op de adsorptie van jodide door kool.

Er werden twee reeksen bepalingen uitgevoerd met en zonder amylum, waarbij een groote overmaat kaliumjodide was gebruikt (0,4 N) en kleine hoeveelheden jodium. Gerekend werd nu, dat de kaliumjodide- en hiermee de joodionenconcentratie constant bleef, daar er in verhouding met de hoeveelheid, welke oorspronkelijk aanwezig was, slechts zeer weinig door het jodium werd weggenomen. Bovendien werd ten slotte berekend, hoeveel trijoodionen vóór en na de adsorptie aanwezig waren. Daar evenwel uit de resultaten geen conclusies zijn te trekken, zullen ze hier niet vermeld worden.

Vergelijkende proeven met kool.

Ten slotte werden nog enkele proeven met bloedkool van MERCK uitgevoerd. Zooals FREUNDLICH [27]) reeds heeft gevonden, kan kool zoowel chloor als broom sterk adsorbeeren. Zooals me uit vele proeven bleek, wordt ook het jodium sterk geadsorbeerd. Bij de vroeger genoemde proeven was door titratie volgens VOLHARD vóór en na de adsorptie reeds gevonden, dat ook het jodide door de kool wordt geadsorbeerd. Dit werd nu bij de volgende proeven met de jodiumelectrode volkomen bevestigd. Het bleek me evenwel, dat de lading der kooldeeltjes een zeer groote rol speelt.

Er werden twee seriën proeven genomen en wel met 250 m.gr. en 1 gr. kool per 50 c.m.^{3} Evenals bij de proeven met amylum werd bij de laatste serie proeven 2 c.m.^{3}

0,1 N kaliumjodide toegevoegd, opgevuld tot 50 c.m.^{3} en geschud met een overmaat vast jodium. Het bleek nu, dat het evenwicht zeer langzaam werd bereikt, wat hieruit te verklaren is, dat het in oplossing gegane jodium telkens weer door de kool wordt geadsorbeerd. Dit gaat natuurlijk zoolang door tot het evenwicht is bereikt tusschen de eindconcentratie van jodium in de oplossing, (wat hier dus een verzadigde oplossing is) en de hoeveelheid jodium, die bij die concentratie door de kool wordt geadsorbeerd. Het bleek, dat speciaal het evenwicht zeer moeilijk werd bereikt bij die vloeistof, waaraan geen zout was toegevoegd en die per 50 c.m.^{3} 1 gr. kool bevatte. Na 14 dagen schudden was de oplossing nog steeds niet met jodium verzadigd. De oplossingen, welke zout bevatten, gaven na dien tijd ± constante getallen.

Tabel V. *Proeven met kool, jodium en jodide.*

Gebruikte vloeistof	E.M.K. tegen N electrode	Berekende $C_{J'}$	$C_{J'}$ zonder kool	Geadsorb. door 250 m.gr. kool $C_{J'}$ in millimol.
I 250 m.gr. C + 1 c.m.^{3} 0,1 N KJ tot 50	0,437	$1{,}230 \times 10^{-3}$	$1{,}600 \times 10^{-3}$	$7{,}4 \times 10^{-1}$
II " + 2 " " " "	0,413	$3{,}169 \times 10^{-3}$	$3{,}310 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-1}$
III " + 5 " " " "	0,391	$7{,}310 \times 10^{-3}$	$7{,}480 \times 10^{-3}$	$3{,}4 \times 10^{-1}$
IV " + 10 " " " "	0.371	$1{,}675 \times 10^{-2}$	$1{,}675 \times 10^{-2}$	—

Hieruit blijkt, dat er geen of althans zeer weinig jodide wordt geadsorbeerd. Bovendien wordt bij I meer geadsorbeerd, dan bij II, wat waarschijnlijk is toe te schrijven aan fouten in de proefnemingen.

De volgende proeven werden nu op dezelfde manier

uitgevoerd, doch er werd per 50 c.m.^{3} tevens 4 druppels 4 N zwavelzuur toegevoegd.

Tabel VI: *als V maar in zuur milieu.*

I als tabel V	0,481	$2{,}20 \times 10^{-4}$	$1{,}600 \times 10^{-3}$	$27{,}6 \times 10^{1}$
II „ „ „	0,430	$1{,}60 \times 10^{-3}$	$3{,}310 \times 10^{-3}$	$34{,}2 \times 10^{-1}$
III „ „ „	0,400	$5{,}13 \times 10^{-3}$	$7{,}480 \times 10^{-3}$	$46{,}4 \times 10^{1}$
IV „ „ „	0,379	$1{,}18 \times 10^{-2}$	$1{,}675 \times 10^{-2}$	$99{,}0 \times 10^{-1}$

Zooals uit deze tabel blijkt, wordt de adsorptie van jodide door kool sterk bevorderd door waterstofionen, die de kool positief laden. Nog grooter invloed hebben de meerwaardige kationen, zooals uit de volgende tabel zal blijken. De proeven zijn genomen met 1 gram kool per 50 c.m.^{3} vloeistof, terwijl op deze hoeveelheid vloeistof 2 c.m.^{3} 0,1 N KJ aanwezig was.

Tabel VII. *Proeven met 1 gr. kool en zouten.*

Gebruikte oplossing	E.M.K. tegen N electrode	Hieruit $C_{J'}$	Zonder kool $C_{J'}$	Geadsorb. in millimol. p. gr.
1 gr. kool etc. tot 50 c.m.^{3}	0,430[1*])	$1{,}59 \times 10^{-3}$	$3{,}31 \times 10^{-3}$	$0{,}86 \times 10^{-1}$
„ + 0,05 mol. $BaCl_2$	0,510	$7{,}08 \times 10^{-5}$	$3{,}31 \times 10^{-3}$	$1{,}62 \times 10^{-1}$
„ + 0,05 mol. $AlCl_3$	0,553	$1{,}32 \times 10^{-5}$	$3{,}31 \times 10^{-3}$	$1{,}65 \times 10^{-1}$

De potentiaal tusschen de vloeistof en de electrode stijgt dus te meer, naarmate de waardigheid der ionen toeneemt. We moeten dus aannemen, dat de kool zelf negatief ge-

[1*]) Was niet constant.

laden is, zoodat ze slechts weinig negatieve ionen, in casu joodionen of trijoodionen, kan adsorbeeren. Wanneer men de kool nu omlaadt, stijgt de adsorbeerende werking ten opzichte van negatieve ionen. In overeenstemming met de theorie over electrochemische adsorptie hebben de drie-waardige ionen den grootsten invloed; deze invloed vermindert met de waardigheid der kationen.

Uit de proeven volgt bovendien, dat de kool zich qualitatief juist als het amylum gedraagt.

Ten slotte komen we dus tot de conclusie, dat amylum zoowel jodium als jodide aan de vloeistof onttrekt, waarschijnlijk wordt het laatste als J_3' geadsorbeerd. De invloed van de verschillende kationen op de adsorptie is niet in overeenstemming met de opvatting, dat joodamylum een chemische verbinding is.

Qualitatief komt het gedrag van broomamylum overeen met dat van joodamylum.

LITERATUUROVERZICHT HOOFDSTUK VII.

1) MYLIUS. Ber. d. deutsch. chem. Ges. *20*, 688 (1887).
2) TREADWELL. Kurzes Lehrb. d. anal. Chem. I.
3) MEINEKE. Chem. Ztg. *18*, 157 (1894).
4) LONNES. Zeitschr. f. anal. Chem. *33*, 409 (1894).
5) HARZ. Chem. Centralbl. 1018 (1898), I.
6) MUSSET. Pharm. Centralh. *37*, 566 (1898).
7) FRIEDENTHAL. Chem. Centralbl. 1161 (1899), I.
8) SEIFERT. Zeitschr. f. angew. Chem. *1*, 15 (1888).
9) TOTH. Chem. Ztg. *15*, 1523 (1891).
10) ROBERTS. Jahr. Ber. 105, 1894.
11) ROUVIER. Compt. Rend. *114*, 128, 749, 1366 (1892); *117*, 281, 463 (1893); *118*, 743 (1894).

12) HALE. Americ. Chem. Journ. *28*, 438 (1902).
13) ANDREWS en GÖTTSCH. Chem. Centralbl. (1902), II 1035.
14) PAYEN. Chem. Centralbl. 1898 (1898), I.
15) PADAO en SAVARI. Chem. Centralbl. 1593 (1905), I.
16) KÜSTER. Ann. der Chem. *283*, 360 (1894).
17) KATAYAMA. Zeitschr. f. anorg. Chem. *56*, 209 (1908).
18) HARRISON. Koll. Zeitschr. *9*, 5 (1911).
19) LOTTERMOSER. Abegg's Handb. d. anorg. Chem., Bd. IV, p. 590 (1913).
20) BILTZ. Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*, 719 (1904).
21) BARGER en FIELD. Journ. of the Chem. Soc. *101*, 1394 (1912).
22) BARGER en STARLING, Journ. of the Chem. Soc. *107 I*, 411 (1915).
23) MICHAËLIS en LACHS. Zeitschr. f. Electrochem. *17*, 1 (1911).
24) MAITLAND. Zeitschr. f. Electrochem. *12*, 263 (1906).
25) KOLTHOFF. Chem. Weekbl. *13*, 1001 (1916).
26) ABBOTT en MC KAY. Journ. Americ. Chem. Soc. *32*, 914 (1910).
27) FREUNDLICH. Kapillarchemie, Leipzig 1909, p. 150.

OVERZICHT DER RESULTATEN.

1. Natriumthiosulfaat is door omkristallisatie uit water zuiver te verkrijgen en kan na drogen naast vervloeiend chloorcalcium als oerstof gebruikt worden. Het kan bovendien eenvoudig op verontreinigingen worden onderzocht.

2. De ontleding van thiozwavelzuur moet waarschijnlijk door een ionenreactie worden voorgesteld.

De gevoeligheid, waarmee waterstofionen met thiosulfaat kunnen worden aangetoond, wordt grooter bij stijgende thiosulfaatconcentratie. Wanneer men aan een vloeistof een gelijk volume N natriumthiosulfaat toevoegt, kan men nog een waterstofionenconcentratie van 10^{-5} aantoonen; met een gelijk volume 0,1 N een van $10^{-4,5}$, met een gelijk volume 0,01 N een van $10^{-3,5}$.

De reactiesnelheid van de ontleding van thiosulfaat door zuur is evenredig met de thiosulfaatconcentratie; ze neemt toe met stijgende waterstofionenconcentratie, evenwel is de invloed van deze laatste minder eenvoudig.

Temperatuurverhooging vergroot de reactiesnelheid zeer. Ook werd de invloed van spiritus en zouten op de ontledingssnelheid nagegaan. Spiritus vermindert de reactiesnelheid; bij zouten bleek, dat naarmate de waardigheid der kationen grooter was, de zwaveltroebeling sneller

zichtbaar werd, terwijl bij grooter wordende waardigheid der anionen de zwaveltroebeling minder snel optrad.

De snelheid, waarmee de zwaveltroebelng zichtbaar werd, was echter niet steeds een criterium voor de reactiesnelheid.

3. De reactie tusschen thiosulfaat en jodium verloopt in neutrale en zure oplossing volgens de vergelijking:

$$Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ.$$

Wordt de waterstofexponent grooter dan 7,6, dan wordt een deel van het thiosulfaat door het jodium tot sulfaat geoxydeerd. In sterk alkalische oplossing verloopt deze oxydatie quantitatief volgens de vergelijking:

$$Na_2S_2O_3 + 4\ J_2 + 10\ NaOH \rightarrow 8\ NaJ + 2\ Na_2SO_4 + 5\ H_2O.$$

4. Voor het stellen van natriumthiosulfaatoplossingen levert kaliumbichromaat goede resultaten. Eveneens kunnen zuiver jodium, oxaalzuur en joodcyaan als oerstof worden gebruikt.

5. Wanneer men een thiosulfaatoplossing in uitgekookt water maakt, verandert de titer de eerste dagen na de bereiding niet merkbaar.

Het terugloopen van den titer eener 0,1 N thiosulfaatoplossing is hoofdzakelijk toe te schrijven aan een directe oxydatie door de zuurstof van de lucht. Bovendien kunnen zich micro-organismen ontwikkelen ten koste van de zwavel der thiosulfaatoplossing. Wanneer men evenwel de versche thiosulfaatoplossing steeds in een schoone flesch bewaart, en men de oplossing niet langer dan zes maanden laat staan, behoeft men praktisch geen rekening te houden met het terugloopen van den titer. De ontleding van de oplossing door koolzuur van de lucht is niet aantoonbaar en is ook niet te verwachten (Zie hoofdstuk I).

6. Een 2 $^0/_{00}$ oplossing van oplosbaar zetmeel blijft enkele jaren goed, als men 10 m.gr. kwikjodide per liter toevoegt als conserveermiddel (MUTNIANSKI).

De gevoeligheid der joodamylumreactie werd nagegaan met en zonder kaliumjodide. Bovendien werd in beide gevallen de invloed van zuren en zouten bestudeerd.

In 't algemeen stijgt de gevoeligheid der joodamylumreactie zoowel bij af- als aanwezigheid van kaliumjodide door de toevoeging van zouten en wel neemt de gevoeligheid toe met de stijgende waardigheid der kationen; met de stijgende waardigheid der anionen, neemt ze af.

Verder werd de invloed van enkele organische stoffen op de gevoeligheid der joodamylumreactie nagegaan.

7. De opgaven in de literatuur over de kwestie of het joodamylum een chemische verbinding of een adsorptiebinding is, loopen zeer uiteen.

In hoofdstuk VII is het bewijs geleverd, dat joodamylum te beschouwen is als een adsorptiebinding.

g 2170

STELLINGEN

I

Zuiver kaliumbichromaat is in tegenstelling met de bewering van J. WAGNER (Habilitationsschrift p. 59 [1898]) als oerstof voor het stellen van thiosulfaatoplossingen te gebruiken.

II

Joodamylum is niet als een chemische verbinding, doch als een adsorptiebinding te beschouwen.

III

Wanneer een natriumthiosulfaatoplossing goed bewaard wordt, behoeft men de eerste maanden na de bereiding geen rekening te houden met het terugloopen van haar titer.

IV

Het gebruik van oxaalzuur als oerstof verdient de voorkeur boven dat van barnsteenzuur.

V

De bewering van KAHLENBERG (Journ. of phys. Chem. *4*, 33 en 533 [1904]), dat de anionen der zure zouten van twee- of meerbasische zuren een zuren smaak bezitten, is niet bewezen en is zeer onwaarschijnlijk.

VI

De gehaltebepaling van ferrum reductum volgens WINKLER (Zeitschr. f. angew. Chem. *30*, 64 [1917]) heeft dezelfde fout, als die van de Pharmacopee Ed. IV.

VII

Voor het nauwkeurig waarnemen van de reactie eener kleurlooze vloeistof dienen indicatorpapieren vervangen te worden door indicatoroplossingen.

VIII

Haematoxyline moet als indicator vervangen worden door methylrood.

IX

De geringe hydrolyse van ammonia in een overmaat boorzuur moet verklaard worden uit het feit, dat de boraationen van het ammoniumboraat door het boorzuur omgezet worden in polyboraationen.

X

De structuurformule van rietsuiker volgens E. FISCHER (Ber. d. deutsch. Chem. Ges. *26,* 2405 [1893]) is niet bevredigend.

XI

De verklaring, welke HOFFMANN en WAGNER (Zeitschr. f. Electrochem. *15,* 444, [1909]) geven voor het feit, dat kwikcyanide wel neerslaat met zilveracetaat en niet met zilvernitraat, is onjuist.

XII

Voor de verklaring van het evenwicht tusschen de gekleurde vormen der kleurindicatoren verdient de theorie van WILHELM OSTWALD als algemeene verklaring de voorkeur boven die van HANTZSCH.

XIII

De bewering van KÜSTER, (Zeitschr. f. anorg. Chem. *13,* 127, [1897]) dat methyloranje in staat is, zoogenaamde „Zwitterionen" te vormen, is zeer onwaarschijnlijk. Het moet evenals methylrood beschouwd worden als een amphoteer electrolyt.

XIV

Uit de bekende oplosbaarheid van zilvercyanide, en de volgende evenwichtsconstante:

$$\frac{[Ag(CN)_2']}{[Ag^{\cdot}].[CN']^2} = K$$

(BODLÄNDER en EBERLEIN, Zeitschr. f. anorg. Chem. *39*, 208, [1904]) volgt, dat zilvercyanide niet de formule AgCN kan hebben, maar $Ag[Ag(CN)_2]$.

XV

De formoltitratie van ammonia en aminozuren te zamen in urine geeft verkeerde uitkomsten.

XVI

Het desinfecteerend vermogen van kwikzouten is niet evenredig met het gehalte aan kwikionen (PAUL en KRÖNIG. Zeitschr. f. physik. Chem. *21*, 414, [1896]).