

Zur Kenntniss der Jodirungsprodukte der Albuminstoffe.

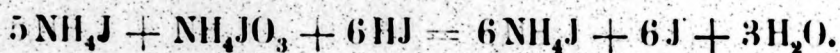
Von

Dr. med. C. H. L. Schmidt.

I.

(Der Redaction zugegangen am 28. April 1902.)

Als ich mich vor einiger Zeit¹⁾ mit der Untersuchung der bei der Jodirung von Albuminstoffen entstehenden Reaktionsprodukte beschäftigte, hatte ich bei der quantitativen Bestimmung der Jodwasserstoffsäure des öfteren Gelegenheit, eine Erscheinung zu beobachten, die ich mir nicht ohne Weiteres erklären konnte und die Veranlassung zu der nachfolgenden Arbeit wurde. Bekanntlich findet bei der fractionirten Jodirung der Eiweissstoffe neben einer langsamen Oxydation (HJ-Bildung) eine continuirliche Abspaltung von Amidstickstoff statt, der als jodsaures Ammonium und Ammoniumjodid in der von mir angegebenen Weise nachweisbar ist. Eine Anreicherung der Jodsäure ist nicht möglich, da beide Prozesse neben einander herlaufen und die entstehenden Produkte sich beständig nach folgender Formelgleichung zersetzen:



Unter den (l. c.) angegebenen Bedingungen hatte ich jedoch stets einen Ueberschuss an HJ, der von Versuch zu Versuch allmählich absolut abnahm, jedoch die grösste Abnahme zeigte gleich nach dem Jodzusatz, zu einem Zeitpunkt also, wo die Jodconcentration am grössten war. Hieraus schliesse ich rückwärts, dass die Abspaltung von Amidstickstoff eine Function der Jodconcentration, von ihr abhängig ist, dass dieser Process

1. Diese Zeitschrift. Bd. XXXIV. Heft 1 u. 2.

um so lebhafter verläuft, je stärker die Jodlösung ist, und: je mehr Jodsäure entsteht, desto weniger Jodwasserstoffsäure bleibt nachweisbar. Die von mir bislang benutzte Methode zur Bestimmung der HJ veränderte ich im Laufe weiterer Erfahrung in folgender Richtung, ohne dass jedoch das Princip ein anderes wurde: 2 g des Albuminstoffes werden im 100 ccm.-Kolben (nach Erlenmeyer) in 80 ccm. destillirtem Wasser vertheilt, mit 1,5 g Jod. resubl. versetzt und die Mischung 7 Minuten lang unter öfterem Umschütteln im kochenden Wasserbade erhitzt, hiernach rasch abgekühlt und in ein 100 ccm.-Messglas filtrirt. Das auf dem Filter befindliche schwach jodirte Eiweiss wird so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 80 ccm. beträgt (Filtrat A), dann in die Entwicklungsflasche zurückgespült und abermals in genau derselben Weise der Jodbehandlung unterworfen (der Jodvorrath reicht für mehrere Jodirungen aus). Diese Manipulation führte ich mit jedem Albuminstoff¹⁾ 24 Mal aus, vereinigte je drei Jodirungen zu einer Serie und berechnete zu jeder der acht Serien die durchschnittlich bei jeder fractionirten Jodbehandlung aus 2 g Eiweiss entstandene Menge von HJ in folgender Weise: Das jedesmalige Filtrat von 80 ccm. wurde in zwei gleiche Hälften getheilt, 40 ccm. mit $\frac{1}{40}$ Thiosulfatlösung titrirt (1 ccm. = 0,00317 g Jod), kurz vor dem Verschwinden der Braunfärbung Stärkelösung als Indicator hinzugefügt. Die nach völliger Entfärbung abgelesenen Cubikcentimeter Thiosulfatlösung werden verdoppelt, so ergibt sich das in 80 ccm. des Filtrats A vorhandene freie Jod. Die zweite Hälfte von A titrirt ich mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung bis zur Entfärbung; hierbei ist zu beachten, dass je nach dem Gehalt an Jod und HJ die Braunfärbung bis zu einer bestimmten Grenze immer intensiver wird (Perjodid), bis dunkelchocoladebraun, um dann plötzlich der bekannten AgJ-Farbe Platz zu machen. Jetzt Zusatz von Kaliumchromat als Indicator und weitere Titration bis zur bleibenden Rothfärbung, die sehr bald eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung werden

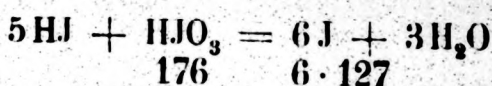
¹⁾ Die erhaltenen Resultate gedenke ich in nächster Zeit zu publiciren; hier interessirt nur die Methode.

verdoppelt und notirt. Aus der ersten Titration (Thiosulfat) erfährt man, wie viel freies Jod in 80 ccm. des Filtrats A enthalten, und kann hieraus, da 0,0127 g Jod durch 1 ccm. Silberlösung angezeigt werden, berechnen, wie viel Cubikcentimeter Silberlösung bei der zweiten Titration auf freies Jod entfallen: diese bringe ich von dem bei der Silbertitration gewonnenen Resultat in Abzug und erhalte durch Multiplication der restirenden Cubikcentimeter mit 0,0128 (1 ccm. $\frac{1}{10}$ Silber = 0,0128 g HJ) einen Werth für freie Jodwasserstoffsäure. Das aus der Stickstoffabspaltung herrührende Ammoniumjodid bleibt hierbei, weil bei vorsichtiger Jodirung seine Menge sehr gering, unberücksichtigt. Wenn ich nun das Filtrat A mit Thiosulfat titrirte, kehrte die Blaufärbung, die anfänglich sehr bald verschwand, innerhalb der nächsten 15 bis 20 Minuten noch mehrere Male, bisweilen recht intensiv, wieder, namentlich kurz nach erneutem Jodzusatz, eine Erscheinung, die mir vor der Hand nicht ganz klar war, nach weiterer Ueberlegung jedoch nur in der bereits erwähnten Abhängigkeit der Stickstoffabspaltung von der Jodconcentration ihren Grund haben konnte: je mehr Jodat sich bildet, desto länger dauert die Reaction, desto länger ist freies Jod nachweisbar, desto geringer der Ueberschuss an HJ. Zunächst dachte ich an die Einwirkung freier Jodsäure auf Thiosulfat und suchte, wenn auch für den eben genannten besonderen Fall freie Jodsäure nicht in Frage kommen kann, das Wesen dieser Reaction zu ermitteln. Das Resultat scheint mir der Veröffentlichung um so mehr werth, als sich dasselbe zur quantitativen Bestimmung freier Jodsäure bei Abwesenheit anderweitiger Säuren verwerthen lässt, und als ferner in den grösseren Lehrbüchern der Chemie über das Verhalten freier Jodsäure zu unterschwefligsaurem Natrium nähere Angaben nicht zu finden waren. Zunächst wurde festgestellt, wie viel Thiosulfat mit einer bestimmten Menge Jodsäure (Acid. jodic. pur. cryst., E. Merck) in Reaction tritt, d. h. wie viel Thiosulfat erforderlich ist, um eine abgewogene Menge Jodsäure so lange zu zersetzen, bis auf Zusatz von Stärke kein freies Jod mehr nachweisbar. 10 ccm. einer 0,5%igen Jodsäure wurden mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösung titrirt; es waren bis zum

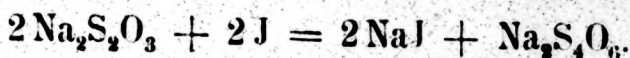
Verschwinden der Braun- bzw. Blaufärbung (Stärke als Indicator) 6,4 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat verbraucht. Die analogen Zahlen waren in zwei weiteren Versuchen bei 15 ccm. 0,5%iger Jodsäure: 9,6 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, bei 10 ccm. 0,5%iger Jodsäure: 6,4 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, durchschnittlich also bei 10 ccm. 0,5%iger Jodsäure genau 6,4 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat = 0,0794 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 0,0506$ g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Wenn auch der Gehalt der Jodsäure bekannt (0,5%), so soll dieselbe zur Kontrolle nach der üblichen Methode unter Zusatz von Jodkalium und einigen Tropfen Salzsäure nochmals titrimetrisch bestimmt werden. Unter diesen Bedingungen verlangten

10 ccm. Jodsäure:	34,8 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat,
5 » » :	17,15 » » »
5 » » :	17,65 » » »
5 » » :	17,05 » » »
5 » » :	17,35 » » »

Nach diesen fünf Versuchen sind durchschnittlich 17,32 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat nöthig, um sämtliches aus 5 ccm. Jodsäure nach der Formel:



freigewordene Jod weiterhin in Jodnatrium umzuwandeln, nach der Gleichung:



Demnach beanspruchen 10 ccm. der zu bestimmenden Jodsäure 34,64 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, sie lieferten also

$$34,64 \cdot 0,00635 \text{ (1 Liter } \frac{1}{20} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 6,35 \text{ g Jod)} = 0,21996 \text{ g Jod.}$$

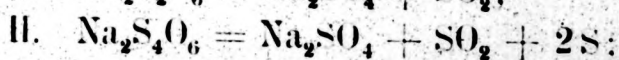
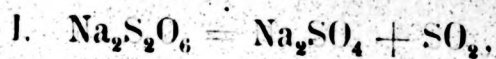
Dieser Jodmenge entspricht

$$\frac{176 \cdot 0,21996}{6 \cdot 127} = 0,0508 \text{ g HJO}_3,$$

10 ccm. 0,5%ige Jodsäure enthalten 0,05 g HJO_3 ; beide Resultate stimmen gut überein; das erstere soll der weiteren Berechnung zu Grunde gelegt werden. Bei unserer Reaction nun, deren Gang ermittelt werden soll, zersetzten sich 6,4 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat = 0,0506 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 10 ccm. 0,5%iger Jodsäure oder mit 0,0508 g HJO_3 , also fast gleiche Gewichts-

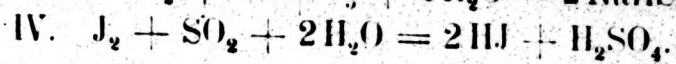
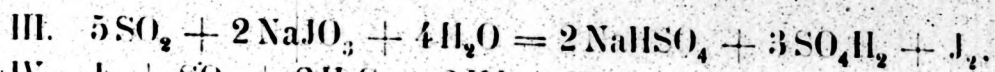
mengen, oder 176 g HJO_3 mit 175 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, oder 176 g HJO_3 mit $1,107 \cdot 158$ g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, oder 1 Mol. HJO_3 mit 1,107 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, oder 10 Mol. HJO_3 mit 11 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Welcher Art sind die Reaktionsprodukte? 75 ccm. einer 0,4%igen Jodsäurelösung werden mit Natriumthiosulfat in Substanz so lange versetzt, bis die anfangs entstandene Braunfärbung wieder verschwunden ist; um eine stärkere Schwefelausscheidung zu verhindern, muss der Zusatz des Hyposulfits (ähnlich wie bei der Titration) möglichst rasch erfolgen, bezw. die jedesmal zugefügte Menge nicht zu gering sein; je mehr Thiosulfat in der Zeiteinheit in Lösung geht, desto geringer die Schwefelausscheidung. Verfährt man in der angegebenen Weise, so wird man durchaus berechtigt sein, beide Fälle (Titration — Zusatz in Substanz) bezüglich der Reaktionsprodukte für gleichwerthig zu halten. Nach beendeter Reaction wird eine Probe des (ganz klaren) Reaktionsprodukts langsam zum Sieden erhitzt: dieselbe färbt sich allmählich immer stärker braun, anfänglich ohne trübe zu werden; hat die Braunfärbung ihr Maximum erreicht und beginnen Joddämpfe zu entweichen, so tritt unter Ablassen der Jodfarbe ziemlich plötzlich eine stark opalisirende Trübung auf, die keine Miene zeigt, sich abzusetzen, auf kräftiges Schütteln mit Schwefelkohlenstoff aber sich merklich aufhellt; nach Abhebern der überstehenden Flüssigkeit wird der CS_2 in flacher Schale verdunstet, der Rückstand über freier Flamme erhitzt: deutlicher Geruch nach schwefliger Säure. In einem zweiten Versuch, in dem nach beendeter Hauptreaction (Zusatz von Thiosulfat in Substanz zu 75 ccm. 0,4%iger Jodsäurelösung) schwache Opalescenz zu constatiren war, zeigte eine Probe beim Erhitzen das gleiche Verhalten wie im ersten Versuch. In beiden Fällen färbte sich, auch wenn nicht erhitzt wurde, die untersuchte Probe nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen schwach hellgelb, in dem Falle mit Schwefelausscheidung weniger intensiv als in dem ersten Versuch; auf Zusatz von Stärke deutliche Blaufärbung; entfernt man das freigewordene Jod durch einige Tropfen $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, so kehrt nach mehreren Stunden die Blaufärbung nochmals schwach wieder, um dann auf Zugabe von wenig Tropfen Thiosulfat

definitiv zu verschwinden. Man geht also nicht fehl in der Annahme, dass es sich hier um den Schluss der Hauptreaction, um Zersetzung der letzten Spuren von Jodsäure handelt, zumal sich beim Erhitzen einer solchen Probe, aus der das nachträglich in sehr geringer Menge ausgeschiedene Jod durch einige Tropfen $\frac{1}{20}$ Thiosulfat entfernt wurde, genau dieselben Erscheinungen abspielen, wie oben beschrieben. Wie sind nun diese Erscheinungen zu deuten? Setzt man die später zu beweisende Thatsache, dass bei der in Frage stehenden Reaction jodsaures Natrium in relativ bedeutender Menge sich bildet, vorerst als bekannt voraus, so ergibt sich in ungezwungener Weise folgende Erklärung: Durch Einwirkung von Natriumhyposulfit auf freie Jodsäure (in dünner Lösung) entstehen neben Natriumjodat, Jodnatrium und Schwefel (unter bestimmten Bedingungen) auch Salze verschiedener Polythionsäuren, nämlich Natriumdithionat und Natriumtetrathionat, die beim Erhitzen leicht zersetzt werden nach den Gleichungen:



und zwar zerfällt zunächst das Dithionat ohne Schwefelabscheidung, dann das Tetrathionat unter erheblicher Schwefelabscheidung.

Die freiwerdende schweflige Säure reducirt das Natriumjodat zunächst zu Jod, dann zu Jodwasserstoffsäure nach folgenden Formelgleichungen:



Nach dem Erhitzen muss also ein zweiter Gleichgewichtszustand eintreten und in der zur Untersuchung stehenden Probe neben Schwefel freie Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure, ferner schwefelsaures Natrium nachweisbar sein. Dies ist thatsächlich der Fall; denn ein Tropfen Natriumnitritlösung genügt, um nach Zusatz von Stärke die Probe tief blauschwarz zu färben, während Chlorbaryum in einer neuen Probe einen starken, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag (BaSO_4) hervorruft. Zwecks weiterer Analyse wird nochmals wie oben eine 0,4%ige Jodsäurelösung mit Natriumhyposulfit ver-

setzt, bis auf Stärkezusatz keine Blaufärbung mehr sichtbar; dann eine Probe hiervon (stärkefrei) mit BaCl_2 gefällt, der reichliche Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt¹⁾: man sieht, dass sich bei ruhigem Stehen der Niederschlag rasch in zwei Theile sondert, einen sofort sedimentirenden und einen längere Zeit suspendirt bleibenden Theil; der erstere besteht zum grössten Theil aus jodsaurem Baryum, der letztere aus schwefelsaurem Baryum, wie folgende Erwägungen zeigen. Vorerst soll noch das Filtrat der Chlorbaryumfällung geprüft werden; ich bemerke, dass dasselbe Chlorbaryum im Ueberschuss enthält. Wird nun eine Probe dieses Filtrats zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich nur unbedeutend, färbt sich erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure hellbraun: diese Braunfärbung verschwindet bei weiterem Erwärmen sehr bald, um unter deutlicher Entwicklung von SO_2 (am Geruch erkennbar) einer starken Ausfällung Platz zu machen, die sich zum Theil langsam absetzt, zum Theil suspendirt bleibt und sich in der oben beschriebenen Weise (mit CS_2 einerseits, HCl andererseits) als Schwefel und schwefelsaures Baryum identificiren lässt. Die Ausfällung durch BaCl_2 ist demnach keine quantitative; in Lösung bleiben tetrathionsaures Baryum, ein geringer Theil Baryumjodat und Baryumdithionat, soweit es nicht krystallinisch (schöne rhombische Krystalle, mikroskopisch erkennbar, jedoch nicht mehr nach dem Auswaschen) sich ausscheidet; ferner befindet sich die schwellige Säure in den resp. Baryumverbindungen der Polythionsäuren in festerer Bindung, denn der Zerfall in Schwefel, SO_2 und SO_3H_2 tritt erst auf Zusatz verdünnter Salz-

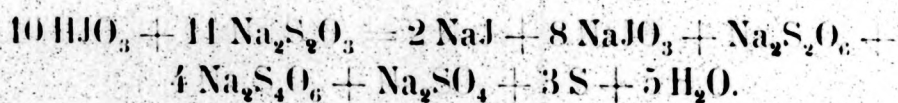
1) Wird derselbe auf dem Filter heiss ausgewaschen, so färbt er sich röthlich; spült man ihn dann vom Filter ab und kocht, so löst er sich erst nach mehrstündigem Kochen unter deutlicherem Hervortreten der Rothfärbung (des Rückstandes); bei Abkühlen scheiden sich sehr bald grosse rhombische Krystalle oberflächlich ab, die gesammelt, gereinigt, umkrystallisirt, stets in gleicher Form wiedererscheinen: wahrscheinlich eine Doppelverbindung von jodsaurem und dithionsaurem Baryum: dieselbe ist löslich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von schwelliger Säure, schwerer löslich in kochendem Wasser als ihre Componenten; eine solche Lösung zeigt nach Reduction mit Zinkstaub deutliche Jodsäurereaction.

säure ein. Mit diesen Schlussfolgerungen steht das weitere Verhalten der BaCl_2 -Fällung selbst durchaus in Einklang. Wird eine nicht ausgewaschene Probe dieses Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt durch Zersetzung des grössten Theils krystallinisch ausgeschiedenen Baryumdithionats starke Entwicklung von SO_2 auf: dieses ist nicht wahrnehmbar, sobald eine gut ausgewaschene Probe des Rückstandes in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, weil eben das in Wasser lösliche Baryumdithionat in die Waschwässer übergeht. Erhitzt man ferner eine Probe des ausgewaschenen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure, so löst sich dieser zum grössten Theil auf (BaJ_2O_6), während ein kleinerer Theil als BaSO_4 ungelöst zurückbleibt. Hieraus folgt, dass bei der Hauptreaction neben den Salzen der Polythionsäure auch schwefelsaures Natrium gebildet wurde. Prüfen wir nun noch die aus der Reinigung der BaCl_2 -Fällung resultirenden Waschwässer, so zeigt eine nach länger fortgesetztem kalten Auswaschen entnommene Probe erst auf Zusatz von HCl und Zinkstaub schwache Jodstärkereaction, während bei heissem Auswaschen die gleiche Reaction viel intensiver ausfällt: Baryumjodat ist, wenn auch schwer löslich, so doch nicht ganz unlöslich in Wasser. Zum Schluss will ich noch versuchen, das bei der Hauptreaction entstandene Natriumjodat quantitativ zu bestimmen. 10 ccm. einer (durch Wägung bekannten) 0,4%igen Jodsäurelösung werden nach Zusatz von Jodkalium und einigen Tropfen HCl mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösung titirt, sie verlangen in 4 Versuchen 28,05; 28,6; 28,8; 28,05 ccm., durchschnittlich 28,5 ccm.; diesen entsprechen $28,5 \cdot 0,00635 = 0,181$ g Jod = 0,04 g Jodsäure. Bei direkter Titration erfordern 10 ccm. 0,4%ige Jodsäurelösung 5,05; 5,05 ccm. (zwei Versuche) $\frac{1}{20}$ Thiosulfat. Da nun 1 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat = 0,00787 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht, ferner die gleiche Menge Thiosulfat sich mit $\frac{176 \cdot 0,00787}{175} = 0,0079$ g HJO_3 umsetzt, so enthalten die 10 ccm. Jodsäurelösung $5,05 \cdot 0,0079 = 0,040$ g Jodsäure; also völlige Uebereinstimmung sämmtlicher Resultate. Nachdem nun die 10 ccm.

0,4%ige Jodsäure direkt mit Hyposulfit titirt sind, wird die Lösung (15,05 ccm.) auf 50 ccm. mit Aq. dest. aufgefüllt, in zwei gleiche Theile getheilt und jeder Theil nach Zusatz von KI und HCl mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat titirt; in dem einen Fall sind 11,0 ccm. nöthig bis zur Entfärbung, im andern 10,8 ccm. Ein zweiter Versuch mit 10 ccm. 0,4%iger Jodsäure ergibt für beide Theile 10,8 ccm. 50 ccm. der zu bestimmenden, verdünnten Jodatlösung entwickeln demnach $2 \cdot 10,85 \cdot 0,00635 = 0,138$ g Jod $= 0,03$ g $\text{HJO}_3 = 0,034$ g NaJO_3 d. h. wenn man 0,04 g Jodsäure direkt titirt mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, entsteht immer 0,034 g jodsaures Natrium oder 10 Mol. Jodsäure bilden

bei direkter Titration $\frac{1760 \cdot 0,034}{0,04 \cdot 198} = 7,55$ oder rund 8 Mol.

Natriumjodat. Mit Hilfe der vorstehenden Angaben lässt sich der ganze Vorgang in folgende Formelgleichung bringen:



Dabei ist wegen der Unmöglichkeit, sie genau zu bestimmen, das quantitative Verhältniss der Polythionate zu einander noch willkürlich angenommen. Es sollen einige Beispiele folgen:

Beispiel 1: 5 ccm. einer (2%igen) Jodsäurelösung werden direkt mit $\frac{1}{20}$ Hyposulfit titirt, verlangen bis zur Entfärbung in drei Versuchen 12,9 ccm.; 12,5 ccm.; 12,6 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, im Mittel 12,7 ccm. $= 12,7 \cdot 0,0079 = 0,1003$ g HJO_3 (I). Unter gleichen Bedingungen verlangen sie 10 ccm. (2%ige) Jodsäurelösung in drei Versuchen 24,9 ccm.; 25,5 ccm.; 25,65 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, im Mittel 25,35 ccm. $= 0,20$ g HJO_3 , also 5 ccm. $= 0,1$ g HJO_3 (II).

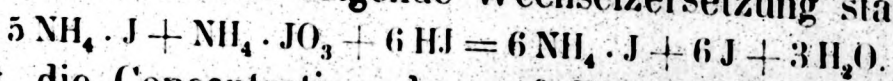
Beispiel 2: 10 ccm. einer beliebigen Jodsäurelösung erfordern bei Titration mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat unter Zusatz von KI und HCl in zwei Versuchen: 20,6 ccm., 20,5 ccm., also im Durchschnitt 20,55 ccm. $= 0,1305$ g Jod $= 0,03$ g HJO_3 (I); bei direkter Titration sind in zwei Versuchen nöthig: 3,85, 3,95 ccm., durchschnittlich 3,9 ccm. $= 3,9 \cdot 0,0079 = 0,030$ g HJO_3 (II).

Als Schlussresultat folgende Sätze:

1. Die Fähigkeit der Albuminstoffe, bei Behandlung mit Jod Jodwasserstoff zu bilden, d. h. ihre Oxydirbarkeit lässt sich

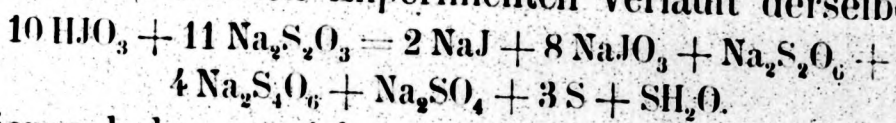
durch die von mir angegebene combinirte Titration mit Silbernitrat und Thiosulfat messen.

2. Die Menge des bei der Jodirung aus dem Eiweissmolekül abgespaltenen Amidstickstoffs ist eine Function der Concentration der Jodlösung; je concentrirter die Jodlösung, desto mehr Jodid und Jodat wird gebildet, desto weniger Jodwasserstoffsäure ist nachweisbar, da zwischen den Jodirungsprodukten fortwährend folgende Wechselzersetzung stattfindet:



Ist die Concentration der auf Eiweiss wirkenden Jodlösung relativ hoch (also gleich nach dem Jodzusatz), so wird auch die obige Reaction bis zu eingetretenem Gleichgewicht längere Zeit beanspruchen, es wird freies Jod länger nachweisbar sein, da ja die Concentrationen beider Stoffe in gleichem Maasse abnehmen. Ausgeschlossen ist hier eine Wechselwirkung zwischen Thiosulfat und freier Jodsäure.

3. Ueber den letztgenannten Process liegen Untersuchungen nicht vor, nach meinen Experimenten verläuft derselbe so:



Hiernach lassen sich reine Jodsäurelösungen (Abwesenheit anderweitiger freier Säuren vorausgesetzt) quantitativ volumetrisch bestimmen: 1 ccm. $\frac{1}{20}$ Thiosulfat zeigt immer 0,0079 g HJO_3 an.