

## Nogle jodometriske Undersøgelser.

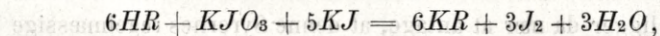
Af

**Gunner Jørgensen,**

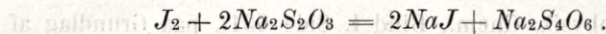
Cand. pharm.

Hertil Tavle VI og VII.

Som bekendt anvendes Kaliumjodat jævnlgt i Titreranalysen dels til Fastsættelse af Natriumthiosulfatopløsningers Styrke og dels ved jodometriske Syretitreringer, idet man i Almindelighed gaar ud fra, at Processerne kan udtrykkes ved følgende Reaktionsligninger,



hvor der ved  $R$  forstaas Syrerest, og



Begge disse Ligninger er ogsaa i større eller mindre Grad tilforladelige Udtryk for de i Almindelighed stedfindende Reaktionen; men at der dog ved jodometriske Syretitreringer under visse Omstændigheder kan finde Sideprocesser Sted, har bl. a. Prof. Kjeldahl gjort opmærksom paa (Carlsberg Laboratoriets Meddelelser, Bind II, Side 323). Jeg har i det foreliggende Arbejde søgt at eftervise, hvorledes nogle af disse kan forklares; imidlertid vil jeg dog, forinden dette Afsnit behandles, fremsætte nogle Undersøgelser over forskellige Syrers Virkning paa Kaliumjodat og -jodid, idet disse Undersøgelser for en Del har bevirket, at min Opmærksomhed rettedes paa de nævnte Sidevirkninger.

Til Slut anføres under eet Undersøgelserne over de anvendte Kemikaliers Renhed, samt Bestemmelserne af de benyttede Opløsningers Styrke.

## I.

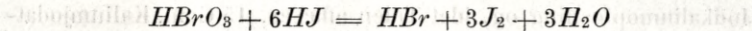
### Nogle Syrers Reaktionshastigheder, maalte ved den jodometriske Syreitrering.

Over Syrernes relative Reaktionsevne foreligger der et betydeligt Antal Undersøgelser, idet man som Maal for samme blandt andre Metoder har benyttet den Hastighed, hvorved de forskellige Syrer formaar at hydrolysere Rørsukker-, Acetamid- og Methylacetatopløsninger, og herved har det vist sig, at Syrerne ordner sig i samme Rækkefølge, som opnaas ved Bestemmelse af det Forhold, hvori de i fortyndede Opløsninger deler en til Saltdannelse utilstrækkelig Mængde Base (J. Thomsen termokemisk, W. Ostwald volumkemisk), og at Syrernes elektriske Ledningsevne tiltager omtrent proportionalt med deres Affinitet, maalt ved en af de nævnte eller ved andre dertil egnede Metoder.

Det ligger da nær at antage, at denne Syrernes regelmæssige Ordning har en fælles Aarsag, og S. Arrhenius har ogsaa (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind I, Side 631), paa Grundlag af en Sammenligning af fortyndede Syre-, Salt- og Baseopløsningers abnorme Frysepunktsdepressioner med deres elektriske Ledningsevne, opstillet den Teori, at i vandige Opløsninger er disse Stoffer mere eller mindre dissocierede i Joner, og at Reaktions- evnen samt den elektriske Ledningsevne er proportional med Dissociationsgraden. Denne Teori, der har vist sig i høj Grad tjenlig til at forklare de Afbigelser, der viser sig mellem de fortyndede vandige Opløsninger af letreagerende Stoffer og Opløsninger af ikke eller kun i ringe Grad reaktionsdygtige Forbindelser, trænger sikkert mere og mere igennem, selv om den ved sin Fremkomst syntes at stille de Begreber helt paa Hovedet,

som man havde dannet sig om Forbindelserne af udprægede elektropositive og elektronegative Radikaler.

Af de i øvrigt foreliggende Metoder til Bestemmelse af Syrernes Affinitet skal her kun anføres nogle, der nærmer sig til den af mig anvendte. W. Ostwald og senere W. Meyerhoffer (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind II, Side 127 og 585) har anstillet Forsøg over den Hastighed, hvormed Bromsyre og Jodbrinte omsætter sig i vandig Opløsning med og uden Tilsætning af andre Syrer. Reaktionen



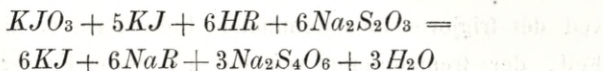
forløber betydelig hurtigere, naar Syrer er til Stede, end i rene vandige Opløsninger, og Ostwald paaviser, at Syrernes reaktionsfremskyndende Indflydelse er proportional med deres Affinitetskoefficienter, hvad der fremgaar af en Sammenstilling af de fundne Tal med de samme Syrer elektriske Ledningsevne. Afgørelser viser foruden Brombrinte kun nogle reducerende Syrer (Myresyre, Svovlundersyre og Fosforundersyrling). Den fremskyndende Virkning lader sig dog ikke udtrykke ved den almindelige Reaktionsligning af anden Grad, hvad der forklares ved det frigjorte Jods hemmende Indflydelse og tillige ved den Fejl, der fremkommer ved det fri Jods Flygtighed. Denne sidste Fejl har Meyerhoffer søgt at undgaa, ligesom han har foretaget en Omregning af Ostwalds Forsøgsresultater, men denne giver dog omtrent de samme Tal som Ostwalds, og Meyerhoffer anfører sely, at de for Reaktionskonstanterne fundne Tal ikke svarer til den Nøjagtighed, som man i Reglen opnaar ved Undersøgelser af denne Art.

Senere har Burchard (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind II, Side 796) anstillet Forsøg med Jodbrintens Omsætning med Jodsyre, Bromsyre og Klorsyre baade, naar fremmede Syrer tilsættes og uden saadanne. Det viser sig, at Virkningen aftager meget stærkt fra Jodsyre gennem Bromsyre til Klorsyre, og at Tilsætning af andre Syrer har en fremskyndende Indflydelse, men det lykkes ikke Burchard at udtrykke Reaktionsforløbet

ved en almindelig Differentialligning, hvorfor han nøjes med en grafisk Fremstilling af sine Resultater.

Den Forsøgsanordning, jeg har benyttet overalt, hvor ikke andet er anført, var følgende:

I en 200 Ccm. Flaske med Glasprop bringes ved 20° C. 95 Ccm. Vand, 30 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Syreopløsning, 10 Ccm. Jodkaliumopløsning og, idet Tiden aflæses, 15 Ccm. Kaliumjodatopløsning. Vædsken farves herved efter Syrens Natur mere eller mindre hurtigt brun, og der tilsættes derfor fra en Byrette Natriumthiosulfatopløsning, saaledes at Mængden af frit Jod hele Tiden holdes saa ringe som muligt, uden at der dog indføres Overskud af Thiosulfat. Til forskellige Tider optegnes Thiosulfatforbruget, idet dette dog for de første Tider er korri-geret, da det viste sig, at Vædskeoverfladen i Byretten steg lidt efter et større Forbrug af Opløsningen paa Grund af Vædskens Vedhængning ved Glassets Sider. Ligningen



skulde være et nøjagtigt Udtryk for den stedfindende Reaktion, da de 15 Ccm. Kaliumjodatopløsning indeholdt 0,107 Gram  $KJO_3$  og de 10 Ccm. Jodkaliumopløsning 0,415 Gram  $KJ$ , netop de Mængder, der efter ovenstaaende Ligning svarer til 30 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Syreopløsning. Natriumthiosulfatopløsningen indeholdt  $\frac{1}{10}$  Grammolekyl i 1 Liter, heraf skulde altsaa medgaa 30 Ccm. Mængden af Jodkalium stiger med Reaktionens Fremskriden fra 5—6, men da Opløsningens Rumfang forøges i samme Forhold (fra 150—180 Ccm.), vil Jodkaliummængden i Rumfangsenheden være konstant under hele Reaktionsforløbet. Foruden disse Forsøg med ækvivalente Mængder Syre og Kaliumjodat er der for nogle af Syrernes Vedkommende foretaget Forsøg med Overskud af et eller to af de paa venstre

Side af Lighedstegnet i ovenstaaende Reaktionsligning opførte Stoffer. Endvidere er Virkningen af nogle af Syrernes Natriumsalte undersøgt, og endelig er der i enkelte Tilfælde anstillet Forsøg med Vandmængdens, Temperaturen og Natriumtetrathionats Indflydelse. I de Forsøg, der er udstrakte over 6 Timer, er der efter denne Tid ikke affarvet saa regelmæssigt, ligesom Temperaturen, der ellers er holdt meget nær 20° C. ved Henstilling af Flasken i Vandbad af denne Temperatur, ogsaa har været underkastet større Svingninger; men Thiosulfatforbruget er da i de fleste Tilfælde saa ringe, og Temperaturen Indflydelse er i det hele taget saa lidet fremtrædende, at dette neppe kan spille nogen væsentlig Rolle. De allerførste Aflæsninger kan ikke ved de svagere Syrer gøre Krav paa synderlig Nøjagtighed, da det har vist sig, at den Hurtighed, hvormed Thiosulfatopløsningen tilsættes, især i Begyndelsen spiller en Rolle, ligesom Jodfrigørelsen foregaar saa hurtigt, at det ikke er let nøjagtigt at afgøre, naar Opløsningen er farveløs — de er derfor ikke medtagne. Tilsætningen af Kaliumjodatopløsningen varede omtrent 12 Sekunder. De opførte Tider er regnede fra det Øjeblik, da Tilsætningen af Kaliumjodat begyndte, og Aflæsningerne af Thiosulfatforbruget er foretagne med fordoblede Tidsafstande; dog er nogle af dem i en Del af Forsøgene beregnede ved Interpolation eller aflæste af de optrukne Kurver, idet der i saa Fald er aflæst langt flere Tider end de anførte. En Tilsætning af Stivelseopløsning er aldeles overflødig; man kan i Dagslyset se Overgangen fra gul til farveløs Vædske med stor Nøjagtighed i den anvendte Fortynding.

En Del af Forsøgene er udført som Dobbeltbestemmelser, men langt fra alle, da det viste sig, at ovenstaaende Ligning ikke er et fuldstændig exakt Udtryk for Reaktionsforløbet, idet især Jodsyre, men ogsaa frit Jod og maaske Luftens Ilt ved længere Tids Indvirkning omdanner Tetrathionsyre til Svovlsyre. Dette er ganske vist ikke Tilfældet i nogen høj Grad, naar

Forsøgene ikke udstrækkes over et alt for langt Tidsrum, men Reaktionsforløbet forandres dog, idet der forsvinder for stor en Mængde Jodsyre, og der bliver et for stort Indhold af fri Syre i Opløsningen ved de senere Tider. Virkningen mellem Natrium-tetrathionat og Kaliumjodat kan nemlig udtrykkes ved følgende Ligning:



I dette Forhold maa Grunden søges til, at der ikke i et eneste af de Forsøg, hvor der er anvendt ækvivalente Mængder Syre og Kaliumjodat, medgaar fuldt ud 30 Ccm. Thiosulfatopløsning.

Til Trods for disse Mangler ved Methoden viser det sig ved en grafisk Fremstilling af Reaktionsforløbene, at Kurverne har et regelmæssigt Forløb, og jeg har derfor optegnet en stor Del af Forsøgene paa denne let overskuelige Maade.

De anstillede Forsøg med de i alt undersøgte 14 Syrer har givet følgende Resultater:

### A. Enbaiske Syrer.

#### 1) Saltsyre.

Med denne Syre er anstillet tre Forsøg, hvoraf A var udført under normale Omstændigheder, B som A, kun var der opløst 0,702 Gram Klornatrium i Vandet, d. v. s. for hvert Molekyl Klorbrinte fandtes ved Forsøgets Begyndelse 4 Molekyler Klornatrium, og C, hvor der anvendtes den dobbelte Mængde Kaliumjodat.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.		
	A.	B.	C.
1' 24"	29,60	29,55	
2' 49"	29,68	29,62	29,80
5' 37"	29,75	29,70	
11' 15"	29,80	29,78	
22' 30"	29,82	29,80	
45'		29,82	29,85
1 <sup>h</sup> 30'	29,85		
3 <sup>h</sup>		29,85	29,95

Baade i A og B var al Jodsyre reduceret, medens der var lidt fri Syre i dem begge. Det fremgaar af disse to Forsøg, at Klornatrium neppe har nogen paaviselig Indflydelse paa Reaktionshastigheden.

Med Overskud af Kaliumjodat naar Reaktionen omtrent til Ende, dog tager det nogen Tid. Anvendes derimod Overskud af Saltsyre og Jodkalium, frigøres den teoretisk beregnede Mængde Jod som bekendt saa hurtigt, at man ved Titringen strax faar det rigtige Forbrug af Thiosulfat, hvad jeg ogsaa har konstateret ved adskillige Forsøg.

## 2) Salicylsyre.

Da denne Syre er saa tungt opløselig, er den beregnede Mængde afvejet og opløst i 125 Ccm. Vand under Opvarmning. Ved Afkøling til 20° udkrystalliserede lidt af Syren, hvorfor der er anstillet to Forsøg, A, hvor al Syren var opløst, men Begyndelsestemp. c. 27°, der dog hurtigt nedsattes til 20°, og B, der er udført ved 20°, men hvor der var lidt uopløst Salicylsyre ved Forsøgets Begyndelse.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.	
	A.	B.
1' 24"	27,35	
2' 49"	27,75	27,60
5' 37"	28,15	27,95
11' 15"	28,55	28,28
22' 30"	28,88	28,55
45'	29,10	28,83
1 <sup>h</sup> 30'	29,30	29,03
3 <sup>h</sup>	29,40	29,17
6 <sup>h</sup>		29,25

Efter A er Kurven tegnet. Reaktionen var ikke helt til Ende, hvad der viste sig ved Tilsætning af Fenolftalein og Titring med  $\frac{1}{10}$  normal Natron; heraf medgik 0,8 Ccm. Ved Tilsætning af Saltsyre frigjordes Jod, der for-

brugte 0,15 Ccm. Thiosulfatopløsning. Hvis Reaktionen var forløben fuldstændig efter den jodometriske Ligning, skulde Ccm.forbruget af Natron og Thiosulfat have været lige stort. I B var al Jodsyre omdannet i Løbet af 8 Timer, og der var da medgaaet 29,28 Ccm. Thiosulfat. At Reaktionen allerede er standset paa dette Punkt, tyder paa, at den ovennævnte Sidevirkning har fundet Sted i lidt større Omfang end i A.

### 3) Myresyre.

Denne Syre er undersøgt dels, A, under normale Omstændigheder, dels, B, i samme Koncentration, men der fandtes ved Forsøgets Begyndelse lige Ækvivalenter fri Myresyre og Natriumformiat i Opløsningen. Denne fremstilledes ved i Stedet for 30 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Myresyreopløsning og 95 Ccm. Vand at tage 60 Ccm. Myresyreopløsning, 30 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Natron og 35 Ccm. Vand.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.	
	A.	B.
2' 49"	23,25	18,33
5' 37"	24,33	19,67
11' 15"	25,23	21,15
22' 30"	26,10	22,47
45'	26,85	23,90
1 <sup>h</sup> 30'	27,55	25,20
3 <sup>h</sup>	28,12	26,23
6 <sup>h</sup>	28,55	27,02
12 <sup>h</sup>	28,82	27,23
24 <sup>h</sup>		27,35

Natriumsaltet har saaledes en tydelig hemmende Indflydelse paa Reaktionshastigheden.

### 4) Mælkesyre.

A er udført under normale Omstændigheder. De øvrige indeholdt Overskud af Mælkesyre. I Stedet for 30 Ccm. fandtes i B 30,8, i C, D og E 45 Ccm., i F 60 Ccm., men Rumfanget



var overalt ved Titreringens Begyndelse 150 Ccm. Titreringerne er udførte med sædvanlig Hurtighed undtagen i D, hvor Thiosulfatopløsningen tilsattes betydelig langsommere end sædvanlig, saa at Opløsningen først var affarvet efter 2' 49", samt i E, hvor der ikke begyndtes paa Titreringen før 5' efter, at Kaliumjodatopløsningen var tilsat.

Tider	Thiosulfatforbrug i Ccm.					
	A.	B.	C.	D.	E.	F.
1' 24"		22,33	27,75			29,20
2' 49"	22,77	23,15	28,25	27,40		29,50
5' 37"	23,52	24,02	28,82	28,58		29,53
11' 15"	24,50	24,85	29,20	29,18	28,75	29,55
22' 30"	25,45	25,85	29,38	29,50	29,58	
45'	26,27	26,68			29,68	
1 <sup>h</sup> 30'	27,03	27,55				
3 <sup>h</sup>	27,68	28,05				
6 <sup>h</sup>	28,20	28,55				
12 <sup>h</sup>	28,57	28,90				
24 <sup>h</sup>	28,85	29,05				
48 <sup>h</sup>	29,02	29,15				

I alle Forsøg var Jodsyren fuldstændig reduceret, i A dog først efter 120<sup>h</sup>, hvorved Thiosulfatmængden var steget til 29,07 Ccm.

Af disse Forsøg fremgaar, at et Overskud af fri Syre har en betydelig fremskyndende Virkning, medens en langsom Titrering virker i modsat Retning i den første Del af Forsøget, hvortil vel sagtens det frigjorte Jods hemmende Indflydelse er Aarsagen. Af C, D og E ses endvidere, at Tetrathionsyrens Iltning til Svovlsyre foregaar i størst Udstrækning, naar Titreringen udføres hurtigt, hvad der naturligt kan sættes i Forbindelse med, at Tetrathionsyren i dette Tilfælde kommer i Berøring med en større Mængde uomdannet Jodsyre end ved den langsomme Titrering.

## 5) Benzoesyre.

Er ligesom Salicylsyren afvejet i tør Tilstand og opløst ved Opvarmning i Vand eller i Vand og  $\frac{1}{10}$  normal Natron.

A er udført under normale Omstændigheder, B indeholdt 0,692 Gram Jodkalium i Stedet for 0,415 (5:3), C indeholdt 0,5 og D 2 Ækvivalenter Natriumbenzoat ved Forsøgenes Begyndelse.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.			
	A.	B.	C.	D.
2' 49"	17,40	19,50	14,75	
5' 37"	18,78	20,85	15,50	4,40
11' 15"	20,18	22,27	16,87	6,50
22' 30"	21,72	23,60	18,23	9,27
45'	23,10	24,82	19,95	12,12
1 <sup>h</sup> 30'	24,40	25,95	21,65	15,15
3 <sup>h</sup>	25,50	26,78	23,30	17,83
6 <sup>h</sup>	26,52	27,50	24,68	20,53
12 <sup>h</sup>	27,15		25,60	22,25
24 <sup>h</sup>	27,90		26,35	23,58
48 <sup>h</sup>	28,32		26,95	24,33
96 <sup>h</sup>	28,57			25,30

Medens en Forøgelse af Jodkaliummængden virker reaktions-  
jremskyndende, hemmer Natriumbenzoat Reaktionen.

## 6) Eddikesyre.

A er normal, B indeholdt 1 Ækivalent Natriumacetat.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.	
	A.	B.
5' 37"	11,72	1,10
11' 15"	13,15	2,10
22' 30"	14,77	3,55
45'	16,48	5,65
1 <sup>h</sup> 30'	18,30	8,23
3 <sup>h</sup>	19,95	11,03
6 <sup>h</sup>	21,57	13,70
12 <sup>h</sup>	23,05	16,50
24 <sup>h</sup>	24,25	18,62
48 <sup>h</sup>	25,45	20,80
96 <sup>h</sup>	26,37	22,42

Eddikesyre's Reaktionshastighed sættes i høj Grad tilbage ved Tilstedeværelsen af Natriumacetat.

## 7) Valerianesyre. 8) Smørsyre.

Disse to Syrer er kun undersøgte under normale Forhold.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.	
	Valerianesyre	Smørsyre
5' 37"	12,00	11,88
11' 15"	13,22	12,93
22' 30"	14,70	14,32
45'	16,27	15,87
1 <sup>h</sup> 30'	18,03	17,55
3 <sup>h</sup>	19,90	19,30
6 <sup>h</sup>	21,50	20,95
12 <sup>h</sup>	23,00	22,57
24 <sup>h</sup>	24,30	23,78
48 <sup>h</sup>	25,50	
96 <sup>h</sup>	26,43	

Disse enbasiske Syrers Reaktionshastigheder er — maaske med Undtagelse af Eddikesyre og Valerianesyre — alle forskellige, hvad der lettest ses af den grafiske Fremstilling af Reaktionsforløbene, og det viser sig tillige, at Reaktionshastighederne formindskes i samme Rækkefølge som den, hvori den elektriske Ledningsevne aftager. For at anskueliggøre dette, sammenstilles her de forskellige Syrers Thiosulfatforbrug under normale Forhold efter tre Timers Forløb og til Sammenligning de af Ostwald (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind III, Side 170 etc.) anførte Dissociationskonstanter for de samme Syrer, beregnede af deres elektriske Ledningsevne  $\left[ K = 100 \frac{m^2}{v(1 \div m)} \right]$ .

	Thiosulfatforbrug	K.
Salicylsyre	29,40	0,102
Myresyre	28,12	0,0214
Mælkesyre	27,68	0,0138
Benzoesyre	25,50	0,0060
Eddikesyre	19,95	0,00180
Valerianesyre	19,90	0,00161
Smørsyre	19,30	0,00149

Myresyren viser ikke her — saaledes som ved Ostwalds tidligere nævnte Forsøg med Bromsyre og Jodbrinte — en mindre Reaktionshastighed end Mælkesyren; men ved denne Forsøgsanordning neutraliseres Syren ogsaa hurtigt omtrent fuldstændigt, ligesom Mængden af frit Jod ikke paa noget Tidspunkt er synderlig stor.

### B. Tobasiske Syrer.

Forsøgene med disse Syrer er anstillede, som tidligere nævnt; der var kun halvt saa mange fri Syremolekyler, men altsaa samme Antal Syreækvivalenter i 150 Ccm. Opløsning ved Titreringens Begyndelse.

#### 1) Svovlsyre.

A er udført under normale Omstændigheder, B med den dobbelte Mængde Kaliumjodat.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.	
	A.	B.
2' 49"	29,50	29,82
5' 37"	29,60	29,85
11' 15"	29,70	29,90
22' 30"	29,78	29,95
45'	29,80	
1 <sup>h</sup> 30'	29,82	29,95
3 <sup>h</sup>	29,85	

A indeholdt ikke mere Jodsyre, medens Thiosulfatforbruget i B efter 19 Timer var steget til 30,0 Ccm.

#### 2) Oxalsyre.

A er ligeledes her under normale Forhold, medens der i de tre andre Forsøg er 5 Jodkalium i Stedet for 3. B er ellers normal, C er derimod strax tilsat et Overskud af Thiosulfat, saa at Opløsningen var farveløs efter 1'24". D er udført ved 30° C.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.			
	A.	B.	C.	D.
1' 24"		24,85		
2' 49"	24,23	25,40	26,40	25,58
5' 37"	24,93	26,00	26,67	26,17
11' 15"	25,68	26,65	26,98	26,80
22' 30"	26,40	27,25	27,43	27,40
45'	27,10	27,80	27,75	27,90
1 <sup>h</sup> 30'	27,70	28,28	28,30	28,38
3 <sup>h</sup>	28,20	28,63	28,63	28,70
6 <sup>h</sup>	28,60	28,95	28,90	28,98
12 <sup>h</sup>	28,90		29,10	29,15
24 <sup>h</sup>	29,10		29,25	29,28

Ved Sammenligning af A og B ses, at en Forøgelse af Jodkaliummængden fremskynder Reaktionen; af B og C fremgaar, at et Overskud af Thiosulfat ligeledes virker fremskyndende, og af B og D ses, at en Temperaturstigning paa 10° kun udøver en ringe Virkning (fra 0,18 til 0,03 Ccm., jævnt aftagende).

### 3) Vinsyre.

A er her under Normalomstændigheder, B indeholder 5 Jodkalium i Stedet for 3.

Tider. Thiosulfatforbrug i Ccm.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.	
	A.	B.
2' 49"	22,57	24,00
5' 37"	23,57	24,88
11' 15"	24,45	25,72
22' 30"	25,40	26,52
45'	26,28	27,23
1 <sup>h</sup> 30'	27,03	27,82
3 <sup>h</sup>	27,70	28,33
6 <sup>h</sup>	28,23	28,72
12 <sup>h</sup>	28,62	29,00
24 <sup>h</sup>	28,90	29,22
48 <sup>h</sup>	29,15	

Ogsaa her viser det sig, at en Jodkaliumforøgelse har en fremskyndende Indflydelse.

#### 4) Æblesyre.

Under normale Forhold fandtes:

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.
5' 37"	20,58
11' 15"	20,78
22' 30"	21,12
45'	21,73
1 <sup>h</sup> 30'	22,52
3 <sup>h</sup>	23,45
6 <sup>h</sup>	24,43
12 <sup>h</sup>	25,33
24 <sup>h</sup>	26,10

#### 5) Ravsyre.

A ogsaa her under normale Omstændigheder. B indeholdt den dobbelte Mængde Ravsyre. C almindelig Mængde fri Syre, men desuden et Ækvivalent Natriumsuccinat, fremstillet som anført under Myresyre. D skulde svare til C, kun indeholdende mere Tetrathionat, fremstillet saaledes: 0,354 Gram Ravsyre opløst i 82 Ccm. Vand tilsattes 8 Ccm. Jodkaliumopløsning og 30 Ccm. Kaliumjodatopløsning. Titrationen udførtes paa almindelig Maade. Disse Tal findes under E, der altsaa giver en til A omtrent svarende Kombination, kun er Koncentrationen betydelig større, medens Jodkaliummængden er mindre. Efter at 30 Ccm. Thiosulfatopløsning var medgaaet (22' 45"), aflæstes paa ny Tiderne med de samme Mellemlum som ved Begyndelsen af et Forsøg. Disse Tal er opførte under D, og paa dette Tidspunkt skulde der ogsaa indeholdes 30 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Syre, samme Antal Ækvivalenter normalt Salt, den til 10 Ccm. Jodkaliumopløsning svarende Mængde Jodkalium samt 15 Ccm. Kaliumjodatopløsning i 150 Ccm., men desuden den af 30 Ccm. Thiosulfatopløsning opstaaede Mængde Tetrathionat.

Tider.	Thiosulfatforbrug i Ccm.				
	A.	B.	C.	D.	E.
2' 49"	11,25	18,55		0,45	23,85
5' 37"	12,18	20,00	0,55	0,80	25,60
11' 15"	13,23	21,75	1,12	1,40	27,60
22' 30"	14,50	23,42	2,03	2,40	29,92
45'	15,68	25,00	3,35	3,80	32,40
1 <sup>h</sup> 30'	17,02	26,62	5,15	5,70	34,90
3 <sup>h</sup>	18,32	27,90	7,28	7,98	37,50
6 <sup>h</sup>	19,63	28,80	9,57	10,45	40,20
12 <sup>h</sup>	20,95	29,15	12,10	12,55	42,50
24 <sup>h</sup>	21,95	29,40	14,07	14,50	44,45
48 <sup>h</sup>	23,15		16,38	16,72	46,72
96 <sup>h</sup>			18,20		

Af A, B og C fremgaar, at et Overskud af Syre virker meget fremskyndende, medens en delvis Neutralisation har en stærkt tilbagesættende Indflydelse paa Reaktionshastigheden. B skulde nærmest angive Virkningen af Ravsyrens primære, C af dens sekundære Brintatom. E forløber omtrent med dobbelt saa stor Hastighed som A, men Koncentrationen er ogsaa over dobbelt saa stor. Endelig synes det at fremgaa af C og D, at en Forøgelse af Tetrathionatmængden fremskynder Hastigheden lidt; men jeg er snarere tilbøjelig til at formode, at smaa Variationer i Tetrathionatmængden ikke har nogen Virkning, men at der i D er opstaaet lidt Svovlsyre ved Jodsyrens Indvirkning paa Tetrathionatet, og herved er Syremængden i D bleven lidt større end i C.

Der kan nemlig kun have fundet en meget ringe Svovlsyredannelse Sted i C, da der efter de 96 Timer fandtes fri Syre svarende til 11,7 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Natron og Jodsyre, som med Saltsyre frigjorde Jod, der forbrugte 11,5 Ccm. Thiosulfatopløsning. Efter Beregningen skulde der være medgaaet 11,8 Ccm. af hver. Denne meget ringe Svovlsyredannelse kan vel bedst forklares ved, at Ravsyrens sekundære Brintatom har en saa lidt udpræget Syrevirkning, at der ikke paa noget Tidspunkt har været fri Jodsyre i Op-

løsningen, hvad der ved de stærkere Syrer altid vil være Tilfældet i den første Del af Forsøget.

Disse tobasiske Syrer viser ligesom de enbasiske en Reaktionshastighed, der aftager med Dissociationsgraden, hvad der ses af nedenstaaende Sammenstilling af Syrernes Thiosulfatforbrug efter tre Timer og de af Ostwald (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind III, Side 170) beregnede Dissociationskonstanter.

	Thiosulfatforbrug	K.
Oxalsyre	28,20	c. 10
Vinsyre	27,70	0,097
Æblesyre	23,45	0,0395
Ravsyre	18,32	0,00665

### C. Trebasiske Syrer.

Af disse er kun Citronsyre undersøgt.

Forsøg A er udført under normale Forhold, B indeholdt 3, C 1,5 Gange saa megen Citronsyre som A; i D fandtes 0,5, i E 2 Ækvivalenter Natriumsalt, overalt i 150 Ccm. Opløsning ved Titreringens Begyndelse og med saa megen fri Citronsyre, at der skulde medgaa 30 Ccm. Thiosulfat til Binding af det frigjorte Jod.

Der skulde saaledes være:

	Ved Titreringens Begyndelse.	Ved Titreringens fuldstændige Afslutning.
A	fri Syre	normalt Salt
B	do.	primært Salt
C	do.	sekundært Salt
D	primært Salt	normalt Salt
E	sekundært Salt	do.



Titreringerne gav følgende Resultater:

Tider	Thiosulfatforbrug i Ccm.				
	A.	B.	C.	D.	E.
1' 24"		27,85	19,15		
2' 49"		28,75	19,90		
5' 37"	15,05	29,35	20,85	7,73	
11' 15"	15,77	29,68	21,85	8,88	0,15
22' 30"	16,57	29,72	22,95	10,18	0,27
45'	17,40		24,05	11,48	0,55
1 <sup>h</sup> 30'	18,28		25,25	12,75	1,15
3 <sup>h</sup>	19,27		26,35	14,17	2,10
6 <sup>h</sup>	20,10		27,30	15,48	3,77
12 <sup>h</sup>	20,82		28,10	16,78	5,63
24 <sup>h</sup>	21,67		28,68	17,92	7,50
48 <sup>h</sup>	22,50		29,20	19,13	9,77
96 <sup>h</sup>				20,10	12,00

I B var al Jodsyre reduceret, medens der indeholdtes fri Syre, svarende til 60,4 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Natron.

I C var endnu Jodsyre, svarende til 0,35 Ccm. Thiosulfat, og fri Syre, der forbrugte 16,1 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Natron.

P. Walden har (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind X, Side 568) bestemt Citronsyrens Dissociationskonstant til 0,082 ved den elektriske Ledningsevne.

Med Citronsyre er endvidere anstillet en Forsøgsrække, hvor Indflydelsen af Temperaturen, Koncentrationen samt Overskud af Kaliumjodat og -jodid er undersøgt, men Fortyndingsgraden var en anden end i de tidligere nævnte Forsøg, hvorfor de ikke direkte kan sammenlignes med de foran anførte.

Til disse Forsøg benyttedes overalt 50 Ccm.  $\frac{1}{10}$  normal Citronsyreopløsning, der, hvor intet andet er anført, ved 20° C. blev tilsat de efter den jodometriske Syreligning beregnede Mængder Kaliumjodid og -jodat samt saa meget Vand, at Opløsningens Rumfang ved Titreringens Begyndelse var 117,5 Ccm. Thiosulfatopløsningens Styrke var som sædvanlig  $\frac{1}{10}$  Grammolekyl

i 1 Liter, af denne skulde altsaa medgaa 50 Ccm. I de Tilfælde, hvor en Variation af een eller flere af disse Størrelser har fundet Sted, er dette anført. Tidsafslængerne er her andre end i de tidligere Forsøg, og Jodkaliummængden stiger ikke proportionalt med Fortyndingen.

Temperaturens Indflydelse.			Fortyndingens Indflydelse.			
15°	20°	30°	Tider	67,5 Ccm.	117,5 Ccm.	217,5 Ccm.
29,75	30,00	30,30	10'	32,15	30,00	26,70
31,10	31,70	31,85	20'	33,40	31,70	28,10
31,80	32,50	32,65	30'	34,25	32,50	28,90
33,35	33,70	34,00	1 <sup>h</sup>	35,55	33,70	30,30
33,95	34,45	34,75	1 <sup>h</sup> 30'	36,35	34,45	31,20
34,55	34,95	35,40	2 <sup>h</sup>	36,90	34,95	31,80
35,40	35,85	36,10	3 <sup>h</sup>	37,75	35,85	32,70
35,95	36,30	36,75	4 <sup>h</sup>	38,35	36,30	33,25
36,45	36,90	37,15	5 <sup>h</sup>	38,75	36,90	33,75
36,85	37,25	37,45	6 <sup>h</sup>	39,10	37,25	34,15
37,15	37,55	37,85	7 <sup>h</sup>	39,45	37,55	34,45

#### Overskudenes Indflydelse.

Tider	Normale Forhold	Dobbelt <i>KJ</i>	Dobbelt <i>KJO</i> <sub>3</sub>	Baade <i>KJ</i> og <i>KJO</i> <sub>3</sub> fordobl.
10'	30,00	32,75	33,30	37,25
20'	31,70	34,05	34,80	38,25
30'	32,50	34,85	35,65	38,95
1 <sup>h</sup>	33,70	36,20	37,00	40,20
1 <sup>h</sup> 30'	34,45	37,05	37,85	40,95
2 <sup>h</sup>	34,95	37,65	38,45	41,60
3 <sup>h</sup>	35,85	38,45	39,40	42,25
4 <sup>h</sup>	36,30	39,05	40,05	43,10
5 <sup>h</sup>	36,90	39,45	40,50	43,60
6 <sup>h</sup>	37,25	39,80	40,95	44,00
7 <sup>h</sup>	37,55	40,10	41,30	44,30

Medens Resultaterne af en stor Del af de foregaaende Forsøg findes optegnede som Kurver paa Tavle VI, findes disse sidste paa Tavle VII.

Til Forstaaelse af disse Kurvetavler skal bemærkes følgende:

VI. Ordinaterne er Thiosulfatforbrug i Ccm., medens Abscisserne er Tiderne i Timer. Ved de Forsøg, der er anstillede under normale Omstændigheder, findes kun Syrens Navn. Tilføjes af 1 *Na* betegner Tilstedeværelsen af 1 Ækvivalent af Syrens Natriumsalt ved Titreringens Begyndelse. Syreoverskud er antydnet ved Tilføjes 2 *Ækv.* etc. For ikke at forringe Overskueligheden er hverken de Forsøg, der er anstillede med Overskud af Kaliumjodat (Saltsyre og Svovlsyre) eller med Overskud af Jodkalium, medtagne; ogsaa nogle af de øvrige Forsøg er udeladte.

Kurverne af alle Forsøg med enbaseriske Syrer viser et regelmæssigt Forløb; der finder saa godt som ingen Skæringer Sted, ej heller i de Forsøg, hvor der er anvendt Overskud af Syre, eller hvor der har været Natriumsalt til Stede ved Forsøgets Begyndelse. Med Overskud af Syre er af enbaseriske Syrer kun undersøgt Mælkesyre med det Resultat, at Syreoverskud har en betydelig reaktionsfremskyndende Indflydelse. Hvad Saltsyre angaar, da er det alt tidligere nævnt, at et Overskud heraf bevirker, at Kaliumjodatets hele Jodmængde frigøres meget hurtigt. Tilstedeværelsen af Natriumsalt har med Undtagelse af Saltsyre, hvor en Virkning neppe kan spores, for de øvrige undersøgte Syrer (Myresyre, Benzoesyre og Eddikesyre) en tydelig svækkende Indflydelse, der er mest fremtrædende for Eddikesyrens Vedkommende. At Reaktionshastigheden for de enbaseriske Syrer aftager med deres Affinitet, er der tidligere gjort opmærksom paa.

Kurverne af de tobaseriske Syrer viser derimod i adskillige Tilfælde et fra de enbaseriske Syrer afvigende Forløb. Svovlsyre, Oxalsyre og Vinsyre forløber parallelt med de enbaseriske, men medens Svovlsyrens Kurve er meget nær Saltsyrens, findes Oxalsyrens ikke paa den Plads, hvor den kunde ventes, eftersom Oxalsyre i vandig Opløsning er langt mere dissocieret end Salicylsyre; dens Kurve falder derimod kun

en Ubetydelighed over Myresyrens. Vinsyrens og Mælkesyrens Kurver falder i saa høj Grad sammen, at de kan fremstilles som een, uagtet disse to Syrers Dissociationsgrad er meget forskellig. Æblesyren og Ravsyren viser derimod Kurver af helt andre Former end de enbasiske Syrer. Dette kan forklares ved, at de tobasiske Syrers Reaktionsevne svækkes langt mere ved en delvis Neutralisation end de enbasiske, et Forhold, hvorpaa f. Ex. J. Spøhr har gjort opmærksom (Zeitschr. f. physik. Chem., Bind II, Side 194); thi den Del af Reaktionsforløbene, som Kurverne fremstiller, er jo Syrernes Virkning, efter at de for en meget stor Del er neutraliserede. Indflydelsen af Syreoverskud er kun forsøgt for Ravsyrens Vedkommende (Svovlsyre forholder sig i denne Henseende som Saltsyre), og Reaktionsforløbet i Forsøget med to Ækvivalenter Ravsyre viser en Kurve, der ikke har noget Sidestykke; den skærer Kurverne af Mælkesyre, Vinsyre, Myresyre og Oxalsyre. Natriumsuccinat svækker Ravsyrens Reaktionsevne i meget høj Grad. Hvad der er sagt om Ravsyre, kan overføres paa den trebasiske Citronsyre, hvis Kurve ved Forsøget under normale Omstændigheder bliver meget horizontal. At dette ogsaa skyldes den delvise Neutralisation, fremgaar af Forsøgene med delvis neutraliseret Citronsyre.

VII. Ogsaa paa denne Kurvetavle er Ordinaterne Thiosulfatforbruget i Ccm., Abscisserne Timer. Det fremgaar af disse Kurver, at en Temperaturforandring ikke har synderlig Indflydelse paa Reaktionshastigheden; dog fremskyndes denne noget ved en Temperaturstigning. Langt større Rolle spiller Fortyndingen, idet Hastigheden aftager med denne. Overskud af Jodkalium og Kaliumjodat virker betydeligt fremskyndende.

Hvad angaar den matematiske Behandling af de ovenfor anførte Forsøg, da maa det siges, at denne ikke har ført til noget nævneværdigt Resultat. Processen er i og for sig temmelig kompliceret, og da dertil kommer, at der i tydeligt Omfang

finder en Sidevirkning Sted, hvorved Mængdeforholdet af fri Syre og Kaliumjodat forrykkes, og denne Faktor neppe kan bringes ind under Beregningens Form, kan Metoden ikke siges at egne sig til en kvantitativ Bestemmelse af Syrernes Reaktionshastigheder. Jeg har undersøgt, om Processerne lod sig udtrykke ved den almindelige Reaktionsligning af 2. Grad (hvis Integral er  $\left(\frac{1}{a \div x} \div \frac{1}{a}\right) \frac{1}{t} = K$ ); men ingen af Syrerne har herved givet nogen Konstant, men derimod en stærkt aftagende Størrelse. Dette skyldes uden Tvivl i de fleste Tilfælde Dannelsen af det neutrale Salt, men tillige navnlig for Saltsyrens Vedkommende, hvor Neutralsaltet ingen synderlig Rolle kan spille, at Sidevirkningen har fundet Sted. Med Benyttelse af Reaktionsligninger af højere Grader stiller Forholdet sig ikke bedre, da nogle af Syrerne nok kan bringes til at give nogenlunde konstante Størrelser; men der maa anvendes forskellige Ligninger for de forskellige Syrer, hvad der naturligst har sin Begrundelse i, at Neutralsaltenes Virkning ikke er lige stor.

Den Fremgangsmaade, jeg har anvendt for at eliminere Rumfangsforandringen, var den, at  $a \div x$  og  $a$  ved de Tider, hvor Thiosulfatforbruget var optegnet, beregnedes for 1 Liter Opløsning, udtrykt som Ccm.  $\frac{1}{10}$  normale Syreopløsninger, og disse Størrelser er saa indførte i Ligningerne.

I hvorvel disse Forsøg ikke udviser noget interessant nyt, maa de dog siges at bekræfte tidligere fundne Forhold, og saaledes kan de maaske have nogen Betydning i kvalitativ Henseende.

## II.

### Nogle Forhold vedrørende jodometriske Titrerings.

I Carlsberg Laboratoriets Meddelelser, Bind II, Side 323 har Prof. Kjeldahl fremsat sine Undersøgelser over den jodometriske Syretitrerings Anvendelighed ved Ammoniakbestemmelser og viser her, at man kan faa nøjagtige Resultater ved altid at

arbejde paa samme Maade til Trods for, at Svovlsyre ved Tilsætning af Overskud af Kaliumjodat og Jodkalium ikke strax frigør den teoretisk beregnede Mængde Jod hverken med eller uden Ammoniaksaltes Tilstedeværelse, men at der altid, efter den korte Tid Titreringen varer, vil mangle et lige stort Maal Thiosulfatopløsning, naar blot Opløsningens Rumfang er det samme. Ved at indstille Thiosulfatopløsningen paa Syren efter at have destilleret Ammoniaken af en kendt Vægt rent Ammoniumsalt ned deri og uden Ammoniak kan man beregne Syrens Styrke til Brug ved disse Titreringer.

Senere har Prof. Kjeldahl i sin Afhandling om Sukkerarternes Reduktionsevne (Carlsb. Laborat. Medd., Bind IV, Side 27) meddelt, at det er muligt at bestemme Mængden af svage Syrer ved efter Tilsætning af Jodkalium og Kaliumjodat at tilsætte Overskud af Thiosulfat og efter Henstand titrere tilbage med Jodopløsning.

For at undersøge, om det ikke var muligt at foretage de almindelige jodometriske Syretitreringer paa sidstnævnte Maade, hvorved man, forudsat at Reaktionen skrider helt til Ende, vilde opnaa at have et exakt teoretisk Grundlag for Processen, har jeg foretaget forskellige Forsøg dels med og dels uden Ammoniumsalt, der imidlertid har vist, at dette ikke lader sig gøre, men at Ammoniakbestemmelserne altid falder for lave ud.

Forinden jeg gaar videre, skal her nævnes Koncentrationen af de anvendte Opløsninger.

Jodopløsningen, Natronopløsningen, Saltsyren og Svovlsyre A var  $\frac{1}{10}$  normale, Natriumthiosulfatopløsningen var  $\frac{1}{5}$  normal, Kaliumjodatopløsningen var  $\frac{1}{30}$  normal, Jodkaliumopløsningen var  $\frac{1}{4}$  normal, og Svovlsyre B var lidt stærkere end normal. Ammoniakopløsningen var omtrent  $\frac{1}{10}$  normal, men den forandrede sin Titer ved Opbevaring; dens Styrke blev derfor fastsat overfor Svovlsyre A, hver Gang den blev benyttet.

Da der som Enhed i de følgende Beregninger er valgt

$\frac{1}{100}$  Mgrm. atomer og -molekyler, skal her angives de benyttede Opløsningers Styrke, udtrykt i disse Enheder.

1 Ccm. Jodopløsning	indeholdt	10	$\frac{1}{100}$ Mgrm.atomer
1 — Natronopløsning	—	10	$\frac{1}{100}$ Mgrm.molekyler
1 — Thiosulfatopløsning	—	10	—
1 — Saltsyre	—	10	—
1 — Svovlsyre A	—	5	—
1 — — B	—	52,1	—
1 — Kaliumjodatopl.	—	$3\frac{1}{3}$	—
1 — Jodkaliumopl.	—	25	—

Naar der i det efterfølgende tales om Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , Ccm. Svovlsyre B etc., menes altid de her nævnte Opløsninger. Som Indikatorer er ved Neutralisationer anvendt Fenoltalein, undtagen naar Ammoniumforbindelser var til Stede, i hvilke Tilfælde der benyttedes Lakmoid. Dette giver, naar kun stærke Syrer findes i Opløsningen, en tydelig Overgang fra rødt til violet med een Draabe  $\frac{1}{10}$  normal Natron, medens Omslaget fra blaa til violet Farvning ikke forekommer mig fuldt saa skarpt; dog kan man ved Tilbagetitrering opnaa samme Nøjagtighed, saa at der ikke i noget Tilfælde kan være Tale om Aflæsningsfejl udover 0,1 Ccm. Ved Titreringerne med Jod eller Thiosulfat er kun Jodets gule Farve benyttet; men denne Overgang er i Dagslyset saa skarp, at den ved de anvendte Fortyndinger er fuldt ud tilstrækkelig. Angaaende Svovlsyrebestemmelserne som Baryumsulfat skal bemærkes, at de er foretagne ved Fældning i svagt saltsur, varm Opløsning med Klorbaryum, idet jeg ikke har kunnet mærke nogen væsentlig Indvirkning af Saltsyren eller Opvarmningen paa Tetrathionsyren. Topf mener derimod at have iagttaget en saadan Indvirkning (Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, Side 166); men denne Afhandling var mig ikke bekendt, da disse Forsøg udførtes. Kun naar Opvarmningen har været fortsat for længe eller har været for stærk, opstaar mere Svovlsyre, men i saa Tilfælde vil Filtratet indeholde Svovlsyrling. For

denne har jeg imidlertid undersøgt ved Tilsætning af Jodopløsning til Filtratet fra Baryumsulfatet, og kun forsaavidt der ingen Svovlsyring fandtes, er Bestemmelsen medtaget. Den dannede Mængde Svovlsyre vil altid kunne beregnes, og det viser sig, at Forskellen mellem fundet og beregnet Svovlsyre ikke er større, end at Baryumsulfatbestemmelserne i de fleste Tilfælde maa siges at bekræfte Beregningerne, og i alt Fald er de lige saa hyppigt for lave som for høje.

For at lette Forstaaelsen af de i det følgende udførte Beregninger, skal Reaktionsligningerne i deres simpleste Form anføres samlede paa dette Sted med Henvisninger til de Steder i Texten, hvor Undersøgelsen af nævnte Omsætning er foretaget, ligesom der paa de paagældende Steder i Texten vises tilbage til denne Oversigt.

#### Thiosvovlsyre og Jod.

I) Iltning til Svovlsyre:  $S_2O_2 + O_4|H_8 + J_8$ , 2 Syreækv.  
bliver til 12 (1—6)

II) Iltning til Tetrathionsyre:  $S_2O_2 + O_{1/2}|H + J$ , 2 Syreækv.  
bliver til 2 (1—1)

Side 28—30, Side 40, F. (Med Ammoniak.)

#### Thiosvovlsyre og Jodsyre.

III) Iltning til Svovlsyre:  $S_6O_6 + O_{12}|H_4J_4$ , 10 Syreækv.  
bliver til 16 (1—1,6)

IV) Iltning til Tetrathionsyre:  $S_{12}O_{12} + O_3|HJ$ , 13 Syreækv.  
bliver til 7 (1—0,54)

Side 31—32, Side 40, A. (Med Klorammonium.)

Side 32, Side 40, C. (Uden Klorammonium.)

Side 37—39, Side 40, H. (Med Saltsyre.)

#### Tetrathionsyre og Jod.

V) Iltning til Svovlsyre:  $S_4O_5 + O_7|H_{14} + J_{14}$ , 2 Syreækv. bliver  
til 22 (1—11)

Side 33—34, Side 40, E. (Med Ammoniak.)

Side 36—37, Side 40, G. (Neutral Opløsning.)



Tetrathionsyre og Jodsyre.

VI) Iltning til Svovlsyre:  $S_{12}O_{15} + O_{21}|H_7J_7$ , 13 Syreækv. bliver til 31 (1—2,38)

Side 32—33, Side 40, D. (Med Ammoniak.)

Side 34—35, Side 40, B. (Med Klorammonium.)

Side 35—36, Side 40, C. (Uden Klorammonium.)

Af de Forsøg, der er anstillede for at undersøge, om den ovenfor omtalte Modifikation af den jodometriske Syretitrering lod sig anvende ved Titrationer af Ammoniak, skal her kun nævnes nogle, hvortil der er benyttet  $\frac{1}{10}$  normal Saltsyre, medens nogle tidligere udførte Forsøg, hvor der i Forlaget fandtes Svovlsyre, gav tilsvarende Afvigelser. De benyttede Mængder Klorammonium er uden Betydning, da det kun er Differenserne mellem Thiosulfatforbruget efter Henstand med Overskud heraf og det ved den direkte Titration fundne, der spiller nogen Rolle; de anføres derfor kun tilnærmede, saa meget mere som Opløsningernes Rumfang ikke har været ens. Ved de Forsøg, der er anstillede uden Destillation, er en nogenlunde nøjagtig kendt Mængde Klorammonium opløst i Vand, tilsat  $\frac{1}{10}$  normal Saltsyre, og Titrationen udført hermed. I alle Tilfælde anvendtes 20 Ccm.  $KJ$  og 20 Ccm.  $KJO_3$ .

Ccm. $HCl$	Gram $NH_4Cl$	Forbrugte strax Ccm. $Na_2S_2O_3$	Tilsat Oversk. af $Na_2S_2O_3$	Henstand Timer	Ved Tilbage- titring brugt Jod	Ccm. $Na_2S_2O_3$ ialt
30	0	29,88	5	14	4,82	30,06
30	0	29,92	5	24	4,85	30,07

Destillerede.

30	0,16	1,15	5	14	4,50	1,65
30	0,15	1,48	5	15	4,48	2,00

Uden Destillation.

10	0,20	9,98	5	24	4,27	10,71
10	1,13	9,98	5	20	{3,40 4,22	11,58 10,76

Ved Tilbagetitringingen i det sidste Forsøg med det store Indhold af Klorammonium fremkom Gulfarvning efter Forbrug af 3,4 Ccm. Jod; men denne forsvandt temmelig hurtigt, hvorfor Titringingen fortsattes. Efter en Time var der medgaaet 4,22 Ccm., og herefter holdt Farven sig. I de to første Forsøg er Thiosulfatforbruget strax omtrent 0,1 Ccm. for ringe; men ved Henstand med Overskud af  $Na_2S_2O_3$  er Reaktionen skreden frem, saa at Thiosulfatforbruget bliver lidt for højt. Differenserne mellem Thiosulfatforbruget efter Henstand og strax er dog kun 0,18 og 0,15 Ccm. I de klorammoniumholdige Opløsninger bliver disse Differenser derimod betydelig større, i de tre første 0,50, 0,52 og 0,73, medens det fjerde Forsøg viser, at Metoden slet ikke kan benyttes, naar større Mængder Klorammonium er til Stede, da Titringsovergangen ikke er skarp. Forklaringen paa disse Fænomener vil blive givet i det følgende (Side 40, J), da jeg efter at have iagttaget disse ejendommelige Forhold tog hele Spørgsmaalet op for at udfinde Grunden til disse Afvigelser.

Den Fremgangsmaade, der forekom mig bedst egnet til at udfinde Aarsagen til de nævnte Forhold, var en systematisk Undersøgelse af de mulige Kombinationer mellem de reagerende Stoffer, hvoraf det var iøjnefaldende, at Klorammoniumet udøvede den største Virkning, og jeg har i dette Øjemed foretaget en Del Forsøg, først med Udeladelse af een, derpaa med to etc. af de tilstedeværende Forbindelser, for at udfinde de simpleste Kombinationer, der gav tydelige Sidevirkninger, og dernæst varieret disse Forsøg saaledes, at Sidereaktionerne blev saa fremtrædende, at det blev muligt at forklare dem. Her skal dog kun nævnes de Forsøg, der har ført til en Løsning af nogle af Spørgsmaalene, idet jeg anser en Fremstilling af alle de foretagne Forsøg for at være overflødig. I de Tilfælde, hvor Omsætningen er kendt — særlig fri Syres Virkning paa Thiosulfat — er der ingen Forsøg anstillet, ligesom Forsøgene med Tetrathionat ikke kunde udføres uden samtidig Tilstede-

værelse af Jodkalium, da Tetrathiontet fremstilledes af Thio-sulfat og Jod. Af denne Grund har Jodsyrens Indvirkning paa Tetrathionsyre i sur Opløsning ikke kunnet undersøges, da der, naar Jodkalium er til Stede, strax frigøres Jod.

De Stoffer, der ved den jodometriske Syretitrering efter ovennævnte Forsøgsordning kommer til at virke paa hinanden, er Klorammonium, Saltsyre, Jodkalium, Kaliumjodat, Thiosulfat og Tetrathiontet, dog er der Underskud af Syre i Forhold til Kaliumjodat og -jodid; men da der dog var en Mulighed for, at der ikke vilde opnaas fuldstændig Neutralisation, er Saltsyre medtaget i disse Forsøg, dog ikke i større Mængde, end at det tilsatte Kaliumjodat og Jodkalium var i Overskud, hvor begge disse Stoffer anvendtes.

Der bliver saaledes 56 Kombinationer mellem de 6 Stoffer, og af dem er de, der kunde have Betydning for det nævnte Spørgsmaal, undersøgte, og yderligere er der anstillet nogle Forsøg med fri Ammoniak og nogle med Jodopløsning.

De Kombinationer mellem de ovennævnte Stoffer, hvor Virkningen var i særlig Grad fremtrædende, var følgende:

- 1) Klorammonium, Kaliumjodat, Thiosulfat.
- 2) Klorammonium, Jodkalium, Kaliumjodat, Tetrathiontet.
- 3) Saltsyre, Kaliumjodat, Thiosulfat.

1) Klorammonium, Kaliumjodat, Thiosulfat.

Ved at bringe disse tre Stoffer sammen og lade dem virke i længere Tid paa hinanden iagttog jeg, at Opløsningen reagerede alkalisk, og at Titreringen ikke gav nogen skarp Overgang; der forbrugtes forskellige Mængder Jod efter Koncentrationen og Tiden, og den sidste Del af Jodabsorptionen foregik meget langsomt, akkurat som i det sidste af de ovenfor nævnte Forsøg. Endvidere var baade Thiosulfat- og Jodsyremængden aftaget i betydelig Grad, medens der ikke var forsvundet noget Ammoniak.

For at udfinde Grunden til denne Virkning af Jodet paa den ammoniakalske Opløsning forsøgte en Titring af omtrent  $\frac{1}{10}$  normalt Ammoniakvand med Jod, da det laa nær at antage, at den kendte Reaktion:



vilde foregaa, saa at en Titring af Ammoniak med Jod lod sig udføre. Dette viste sig imidlertid ikke at være muligt, da der selv ved forsigtig Tilsætning af Jodopløsningen, saaledes at Ammoniakken maatte være i forholdsvis rigeligt Overskud, alligevel udfældedes Jodkvælstof, og dette vilde ikke opløses paany. Sættes derimod til Ammoniakopløsningen noget Thiosulfat og dernæst Jod, faar man det samme Fænomen, som ovenfor nævnt: Opløsningen farves gul, men Farven holder sig kun en kort Tid, hvorpaa mere Jod kan tildryppes, indtil en varig Farvning tilsidst fremkommer. Tilsættes nu lidt mere Thiosulfat, forsvinder Farven, og en større Mængde Jod kan atter tilsættes, og dette gentager sig, indtil der tilsidst strax fremkommer en holdbar Gulfarvning, men saa er Forbruget af Jod netop svarende til Omdannelsen af det for hver Gang tilsatte Thiosulfat til Tetrathionat, medens det, saalænge Overgangen ikke er skarp, er betydelig større og især forholdsvis størst, naar Thiosulfatmængden er ringe.

De paa denne Maade udførte Titringer gav følgende Resultater:

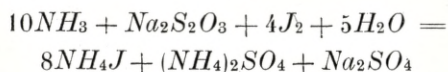
1) Til 22 Ccm. $\frac{1}{10}$ Ammoniak.					
Tilsat Thiosulfat	Forbrugt Jodopløsning	Tilsat Thiosulfat	Forbrugt Jodopløsning	Tilsat Thiosulfat	Forbrugt Jodopløsning
0,1	1,1	1,4	8,02	4,0	17,70
0,2	1,35	1,6	9,10	4,5	18,75
0,3	1,80	1,8	10,00	5,0	19,60
0,4	2,40	2,0	10,85	5,5	20,45
0,5	3,00	2,2	11,70	6,0	21,10
0,6	3,60	2,4	12,60	6,5	21,68
0,7	4,20	2,6	13,40	7,0	22,15
0,8	4,75	2,8	14,10	8,0	23,15
0,9	5,50	3,0	14,90	Efter Destillation	
1,0	6,05	3,3	15,90	fandt 20,75 Ccm.	
1,2	7,05	3,6	16,70	$\frac{1}{10}$ Ammoniak.	

2)		3)		4)	
21,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ Ammoniak.		22 Ccm. $\frac{1}{10}$ Ammoniak.		22 Ccm. $\frac{1}{10}$ Ammoniak.	
Tilsat	Forbrugt	Tilsat	Forbrugt	Tilsat	Forbrugt
Thiosulfat	Jodopløsning	Thiosulfat	Jodopløsning	Thiosulfat	Jodopløsning
0,2	1,3	1,0	4,5	25,0 hurtigt	34,0
0,4	2,3	2,0	8,4	efter 20'	39,9
0,6	3,3	3,0	11,8	Farven holdt sig.	
0,8	4,4	4,0	14,8	Efter Destillation	
1,0	5,5	5,0	17,4	fandtes 20,7 Ccm.	
2,0	9,3	6,0	19,6	$\frac{1}{10}$ Ammoniak.	
3,0	12,9	7,0	21,4		
4,0	15,7	8,0	22,7		
5,0	18,2	9,0	23,9	5)	
6,0	20,2	10,0	24,9	22 Ccm. $\frac{1}{10}$ Ammoniak,	
7,0	21,4	Reagerede neutralt.		tilsat 25,0 Thiosulfat og 47	
8,0	22,45	Gav 0,0988 Gram		Jodopløsning, henstod 24 <sup>h</sup> .	
9,0	23,45	$BaSO_4$		Der forbrugtes nu 6,6 Thio-	
12,0	26,45			sulfat, og fandtes fri Syre	
Efter Destillation				svarende til 0,4 Ccm. Na-	
fandtes 20,15 Ccm.				tronopløsning.	
$\frac{1}{10}$ Ammoniak.					

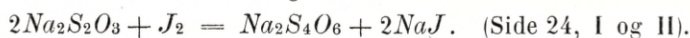
Ved Tilsætning af Saltsyre efter Titreringerne, frigjordes Jod, men dette forbrugte dog ikke i noget Tilfælde mere end 0,1 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ . Mængden af tilstedeværende Jodundersyring eller Jodsyre kan saaledes kun være meget ringe. Antager man, at Jodet har omdannet Thiosulfatet til Tetrathionat, og altsaa fra det ialt anvendte Jod subtraherer Thiosulfatforbruget, finder man, at der bliver en med Ammoniakindholdet nogenlunde proportional Mængde Jod tilovers, hvad der fremgaar af følgende Sammenstilling:

- 1) 22,0  $NH_3$  og 15,15 Jod
- 2) 21,6 — - 14,45 —
- 3) 22,0 — - 14,90 —
- 4) 22,0 — - 14,90 —
- 5) 22,0 — - 15,40 —

Da der tillige viser sig et omtrent lige stort Tab af Ammoniak i de Forsøg, hvor denne efter Titrationen er afdestilleret, kunde der være Grund til at formode en Omsætning mellem Jod og Ammoniak; men dette er alligevel ikke Tilfældet, hvorimod Ammoniakens Tilstedeværelse betinger Omdannelsen af Thiosulfat til Sulfat og det i højere Grad, jo mere Ammoniak der er til Stede. Derfor den langsomme Aftagen i Forholdet mellem forbrugt Jod og tilsat Thiosulfat, indtil det bliver = 1, naar Opløsningen er bleven neutral. At der tillige forsvinder lidt Ammoniak — vel sagtens som frit Kvælstof — er sikkert, men Hovedreaktionen er følgende:



ved Siden af den almindelig kendte:

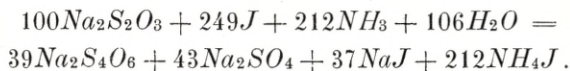


Dette fremgaar f. Ex. af Forsøg 3, hvor der er foretaget en Svovlsyrebestemmelse. 10 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  er af 24,9 Ccm. Jod omdannet til Tetrathionat og Sulfat, og Opløsningen er bleven neutral. Ved Beregning finder man, at 249 Jod kan omdanne



Den fundne Mængde Baryumsulfat svarer til 42,3 Mol.  $Na_2SO_4$ .

Da Opløsningen efter Titrationen er bleven neutral, kan man beregne Mængden af tilstedeværende Ammoniumjodid ved at lade de tiloversblevne Natriumatomer indgaa som Jodid og Resten af Jodatomerne som Jodammonium. Hele Ligningen bliver da, med en ringe Uoverensstemmelse paa Grund af, at Decimalerne er udeladte:



Ammoniakmængden 212, der findes paa denne Maade, er ganske vist lidt lavere end den benyttede, 220; men da der i de øvrige Forsøg er konstateret et Ammoniaktab, hvorved Mængden tager

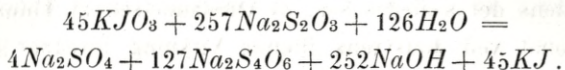
af til 207, kan denne Ligning vel siges at stemme godt med den stedfundne Reaktion<sup>1)</sup>.

Efter saaledes at have vist, hvorledes selve Titreringen af den ammoniakalske Thiosulfatopløsning med Jod kan opfattes, skal jeg nævne de Forsøg, der er anstillede for at undersøge Virkningen af Kaliumjodat paa Thiosulfat baade med og uden Klorammonium.

Af Forsøg med Klorammonium er foretaget to, eet, hvor Mængden af Kaliumjodat netop kunde omdanne Thiosulfatet til Tetrathionat, og eet, hvor der var et betydeligt Overskud af Kaliumjodat.

I det første Forsøg blev 3,5 Gram Klorammonium efter Opløsning tilsat 15 Ccm.  $KJO_3$  og 30 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , og Opløsningen henstod i en 100 Ccm. Maalekolbe med Glasprop i 48<sup>h</sup>. 30 Ccm. af den til 100 opfyldte Vædske brugte 7,7 Ccm. Svovlsyre A til Neutralisation. Andre 30 Ccm. blev neutraliserede ved Tilsætning af samme Maal Svovlsyre A, og de forbrugte nu 1,3 Ccm. Jod til svagt gul Farve (herved angives Mængden af uomdannet Thiosulfat). Syret med Saltsyre medgik 0,9 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  (der giver uomdannet Jodsyre).

Der er saaledes i de 100 Ccm. Opløsning forsvundet 45 Mol.  $KJO_3$  og 257 Mol.  $Na_2S_2O_3$  samt dannet 257 Mol. fri  $NH_3$ . Ved Beregning af Thiosulfatets Iltning til en Blanding af Tetrathionat og Sulfat ved den medgaaede Mængde Jodsyre finder man med Udeladelse af Decimalerne, at



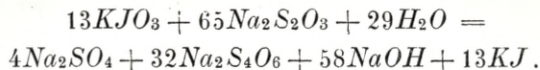
Mængden af frit Alkali er fundet til 257, medens denne Beregning giver 252, hvad der maa anses for at være tilstrækkeligt overensstemmende til, at ovenstaaende Ligning kan betragtes som Udtryk for Reaktionen. (Side 24, III og IV).

<sup>1)</sup> Topf har i sin ovenfor nævnte Afhandling (Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, Side 188) undersøgt Virkningen mellem en ammoniakalsk Jodopløsning og Thiosulfat og finder ved sine Undersøgelser de samme Fænomener, som jeg har fundet ved ammoniakalsk Thiosulfat og Jod.

Uden Neutralisation finder man derimod helt andre Tal, idet 30 Ccm. af Opløsningen brugte 6,97 (strax) — 8,05 Ccm. Jod, medens der efter paafølgende Syring medgik 6,1 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ . Af disse Titreringer kan der imidlertid neppe udledes noget Resultat.

I det andet Forsøg hensattes 3,5 Gram Klorammonium med 30 Ccm.  $KJO_3$  og 6,5 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  i 96<sup>h</sup>. Efter Opfyldning til 100 udtoges 3 Gange 30 Ccm. Der fandtes i 30 Ccm. fri Ammoniak, svarende til 1,8 Ccm. Svovlsyre A. I andre 30 Ccm. bestemtes hele Ammoniakmængden ved Destillation med Natron og med 20 Ccm. Svovlsyre B i Forlaget. Ved Tilbagetitrering medgik 12,3 Ccm.  $NaOH$ , hvilket svarer til et Indhold af 3,498 Gram  $NH_4Cl$ . Til de sidste 30 Ccm. sattes draabevis  $\frac{1}{10}$  normal Saltsyre, hvoraf der forbruges 2,0 Ccm. for at farve Vædsken gul, hvortil jo kræves et lille Overskud af Saltsyre. Med Jodkalium og Overskud af Saltsyre frigjordes Jod, svarende til 15,7 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , og endelig fandtes ved Fældning med Klorbaryum 0,002 Gram  $BaSO_4$ .

Reaktionen kan i dette Tilfælde under Forudsætning af, at alt Thiosulfat er iltet, hvad der fremgaar af Titreringerne til Neutralisation og til Jodudskilning, udtrykkes ved følgende Ligning, der er beregnet af det forbrugte Kaliumjodat og Thio-sulfat,



Af frit Alkali er fundet 60, af  $Na_2SO_4$  3 Molekyler. (Side 24, III og IV.)

Medens det saaledes ses, at Omdannelsen af Thiosulfat til Tetrathionat ved Jodsyrens iltende Virkning foregaar i meget tydelig Udstrækning, naar Klorammonium er til Stede, finder dette kun Sted i meget ringe Grad, naar Klorammonium ikke er nærværende.

Her skal anføres, at ved Henstand af 15 Ccm.  $KJO_3$  og 30 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  i 24<sup>h</sup> fandtes 29,82 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  og 14,95 Ccm.  $KJO_3$ .

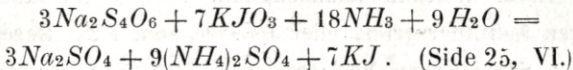
Hvis man derimod af ovenstaaende Resultat vil drage den Slutning, at Jodsyre i ammoniakalsk Opløsning neppe virker



paa Tetrathionsyre, saa passer dette i alt Fald ikke, naar Jodkalium er til Stede, hvad der fremgaar af følgende Forsøg.

Til en Opløsning af Natriumtetrathionat (tilberedt af 76 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ ) sættes 21,9 Ccm.  $NH_3$  og 15 Ccm.  $KJO_3$ . Efter 6 Døgn brugte Halvdelen 6,0 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  efter Overmætning med Saltsyre, og der udfældedes 0,0252 Gram  $BaSO_4$  med Klorbaryum. Den anden Halvdel brugte 8,4 Ccm. Svovlsyre A til Neutralisation. Efter Destillation genfandtes de 21,8 Ccm.  $NH_3$ . I det andet Forsøg henstilledes Natriumtetrathionat, fremstillet af 25 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , med 26,2 Ccm.  $NH_3$  og 15 Ccm.  $KJO_3$ . Efter 7 Døgn fandtes, at Halvdelen af Opløsningen, overmættet med Saltsyre, brugte 9,2 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , og der vandtes 0,026 Gram  $BaSO_4$ . Den anden Halvdel forbrugte 11,2 Ccm. Svovlsyre A til Neutralisation. Efter Destillation genfandtes 25,8 Ccm.  $NH_3$ .

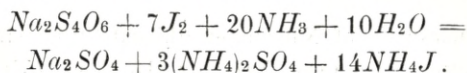
Der er saaledes i første Forsøg forsvundet 30 Mol.  $KJO_3$ , neutraliseret 51 Mol.  $NH_3$  og dannet 22 Mol.  $SO_3$ ; i andet Forsøg er forsvundet 19 Mol.  $KJO_3$ , neutraliseret 38 Mol.  $NH_3$  og dannet 22 Mol.  $SO_3$ . Af de som neutraliserede opførte  $NH_3$ -mol. er dog i første Forsøg 1 og i andet Forsøg 4 helt forsvundne. At der finder en stærk Indvirkning Sted, er altsaa utvivlsomt, men denne kan efter de fundne Tal ikke udelukkende bestaa i en Svovlsyredannelse, thi baade den neutraliserede  $NH_3$  og den dannede  $SO_3$  er for lave i Forhold til den forsvundne Jodsyre. Den Proces, der angiver Omdannelsen af Tetrathionat til Sulfat ved  $KJO_3$  i ammoniakalsk Opløsning, lyder nemlig



Der er saaledes Sandsynlighed for, at der foruden Svovlsyren er opstaaet en anden Iltningsgrad af Svovlet, men hvilken det er, kan ikke afgøres ved den benyttede Undersøgelsesmetode, da Mængden af paavirket Tetrathionsyre ikke er kendt. Der er vist mest Rimelighed for, at det er Di- eller Trithionsyre.

Endvidere er Virkningen af frit Jod paa en ammoniakalsk Opløsning af Natriumtetrathionat undersøgt, og heraf frem-

gaar, at følgende Ligning omtrent svarer til de fundne Tal, kun er især Svovlsyrebestemmelserne for lave:



Indvirkningen foregaar langsomt, men kan her iagttages ved Affarvningen af Opløsningen. (Side 24, V.)

De to udførte Forsøg gav følgende Resultater:

1) Til Natriumtetrathionat, fremstillet af 20 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , sattes 21,9 Ccm.  $NH_3$  og dernæst Jod langsomt, efterhaanden som Farven aftog. I Løbet af 15<sup>h</sup> var medgaaet 15,8 Ccm. Jod, og Vædsken var saa nær neutral, at 0,1 Ccm.  $HCl$  var tilstrækkeligt. Med Overskud af Saltsyre frigjordes Jod, men dog ikke mere, end at 0,1 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  affarvede Opløsningen. Med Klorbaryum fældedes 0,0765 Gram  $BaSO_4$ . Der genfandtes kun 20,7 Ccm.  $NH_3$  ved Destillation.

2) Natriumtetrathionat fremstilledes af 2,2 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  og tilsattes 21,9 Ccm.  $NH_3$ . Absorptionen foregik her meget langsommere, men i Løbet af 3 Uger var Opløsningen farveløs og reagerede neutralt. Der var da ialt tilsat 15,3 Ccm. Jod. Tilsat Syre farvedes Vædsken gul, og der var 0,7 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  fornødent for at affarve den. Der fandtes 0,066 Gram  $BaSO_4$ . Hele Ammoniakmængden var 20,1 Ccm.

Efter ovenstaaende Ligning skulde 20 Ccm.  $NH_3$  forbruge 14 Ccm. Jod, hvad der til 21,9 Ccm.  $NH_3$  giver 15,33 Jod. Her er fundet 15,8 og 15,3; men da der i begge Forsøg er konstateret et lille Tab af Ammoniak, bliver disse Tal lidt for høje i Forhold til Ammoniakmængden. I 1) er der ikke dannet saa megen Jodundersyrning eller Jodsyre som i 2). Beregningen giver for Svovlsyrens Vedkommende, at der skulde findes 0,1023 Gram  $BaSO_4$ ; saa Jodets Virkning maa være en anden end en udelukkende Iltning til Svovlsyre; sandsynligvis dannes der tillige en anden Iltningsgrad af Svovlet.

2) Klorammonium, Jodkalium, Kaliumjodat og Tetrathionat.

Naar disse fire Stoffer bringes sammen i Opløsning, vil der finde en Jodudskilning Sted; men denne tiltager ikke særlig

hurtigt. Virkningen maa være den, at lidt Tetrathionat iltes til Sulfat, hvorved der opstaar fri Syre, der virker paa Kaliumjodat og Jodkalium under Frigørelse af Jod.

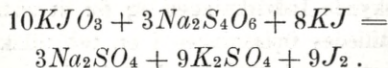
De anstillede Forsøg gav følgende Resultater:

1) Tetrathionat, fremstillet af 15 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , tilsættes 30 Ccm.  $KJO_3$  og 3,5 Gram Klorammonium. Opløsningen fyldes op til 100 Ccm. Efter 24<sup>h</sup> brugte 30 Ccm. 1,68 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  til Affarvning og reagerede neutralt. Destilleret med Natron fandtes i 30 Ccm. hele Ammoniakmængden af det tilsatte Klorammonium, idet der i Forlaget var 20 Ccm. Svovlsyre B, og ved Tilbagetitrering forbrugtes 12,3 Ccm.  $NaOH$ , hvilket svarer til 3,498 Gram  $NH_4Cl$  i 100 Ccm. Andre 30 Ccm. brugte ligeledes 1,68 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  og efter Tilsætning af Jodkalium og Saltsyre 12,55 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ . Endvidere fandtes 0,030 Gram  $BaSO_4$  i 30 Ccm. Der har saaledes været frigjort 5,6 Ccm. Jod, og hertil er medgaaet 9,1 Ccm.  $KJO_3$ , medens der er opstaaet Svovlsyre, svarende til 0,100 Gram  $BaSO_4$ .

2) Tetrathionatet fremstilledes af 32 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , der tilsattes 15 Ccm.  $KJO_3$  og 2 Gram Klorammonium. Efter 20<sup>h</sup> fandtes 6,1 Ccm. frit Jod og 5,1 Ccm.  $KJO_3$ ; af sidstnævnte var altsaa medgaaet 9,9 Ccm.

3) Til 15 Ccm.  $KJO_3$  og 15 Ccm.  $KJ$  sættes 10 Ccm.  $HCl$  og 9,98 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ ; til den saaledes netop affarvede Opløsning sættes 2 Gram Klorammonium. Efter 24<sup>h</sup> var der frigjort 3,95 Ccm. Jod, hvortil der var forbrugt 6,4 Ccm.  $KJO_3$ .

Denne Reaktion kan udtrykkes ved følgende Ligning:



Herefter skal der for hver forsvundne 5 Ccm. af den anvendte  $KJO_3$ -Opløsning være dannet 3 Ccm. Jod, hvilket ogsaa paa det nærmeste passer med de fundne Rumfang, idet de staar i Forholdene 1) 4,88 : 3, 2) 4,87 : 3 og 3) 4,86 : 3. Svovlsyrebestemmelsen i 1) skulde efter Beregningen give 0,087 Gram  $BaSO_4$ , den er saaledes lidt for høj. (Side 25, VI.)

Uden Tilsætning af Klorammonium finder der en ganske ringe Indvirkning Sted, hvad der vil ses af dette Forsøg:

25 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  tilsættes 25 Ccm. Jod, og til den netop affarvede Opløsning sættes 15 Ccm.  $KJO_3$ . Efter 3 Døgn var der frigjort saa meget Jod, at 0,3 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  maatte anvendes til Affarvning, Opløsningen reagerede neutralt og gav med Saltsyre Jod, der forbrugte 29,35 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ . Der er saaledes forsvundet 0,33 Ccm.  $KJO_3$ . (Side 25, VI).

Klorammonium paavirker Kaliumjodat og Jodkalium, idet der frigøres Jod.

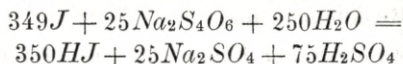
$NH_4Cl$	$KJO_3$	$KJ$	Henstand	Ccm. $Na_2S_2O_3$	Forsvundne
Gram	Ccm.	Ccm.	Timer	til Affarvning	Ccm. $KJO_3$ .
1,1	20	20	24	0,50	
1,0	20	20	24	0,30	0,12
4,0	20	20	24	0,68	0,32
2,0	15	10	24	0,50	

Det sidste Forsøg er anstillet i en lille, næsten helt fyldt Flaske, der lukkedes tæt med en Korkprop, hvorved Luftens Indvirkning var saa godt som udelukket.

I Forbindelse med disse Kombinationer skal nævnes et Forsøg, der paa en Maade svarer til de ovenstaaende, hvor det i alt Fald for en Del bliver det frigjorte Jod, der kommer til at virke. Dette Forsøg er Jodets Forhold overfor Tetrathionat, hvor der ved almindelig Temperatur finder en meget langsom Iltning Sted. (Side 24, V).

For at fremskynde Indvirkningen og for at undgaa Temperaturforandringer henstilledes Opløsningen i en tæt tillukket Flaske med Glasprop i Termostat ved  $30^\circ C$ . I Opløsning var sammenbragt 6 Ccm.  $Na_2S_2O_3$  og 48 Ccm. Jod, hvorved der altsaa strax opstod Tetrathionat. Efter 12 Døgn's Forløb var Opløsningens Farve aftaget meget betydeligt, hvorfor Forsøget afbrødes. Der var endnu frit Jod, svarende til 7,1 Ccm.  $Na_2S_2O_3$ , den opstaaede fri Syre forbrugte 50,7 Ccm.  $NaOH$ , og endelig fandtes 0,253 Gram  $BaSO_4$  ved Fældning med Klorbaryum. Reaktionen er efter Dannelsen af Tetrathionat mellem 420 Jod og 30  $Na_2S_4O_6$ ; men da der kun er medgaaet 349 Jod, kan disse højst have omdannet 25  $Na_2S_4O_6$  til Sulfat.

Efter Ligningen

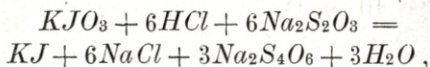


skulde der være forbrugt 50,0 Ccm.  $NaOH$  og fundet 0,2335 Gram  $BaSO_4$ , Tal, der maa siges at ligge tilstrækkelig nær ved de fundne til, at ovenstaaende Ligning kan betegnes som et ret nøjagtigt Udtryk for Reaktionsforløbet. Uoverensstemmelserne tror jeg snarest maa søges i Luftens Indvirkning; thi et andet Forsøg, der anstilledes ved almindelig Temperatur, gav efter 3 Maaneders Forløb, hvor ikke nær alt Jod var medgaaet, Tal, der afveg mere end de ovennævnte fra de beregnede.

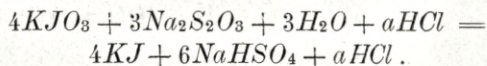
### 3) Saltsyre, Kaliumjodat og Thiosulfat.

Omsætningen mellem disse tre Stoffer omtaler Prof. Kjeldahl i sin ovennævnte Afhandling om jodometriske Syretitreringer (Carlsberg Laborat. Meddel., Bind II, Side 323), hvor der anføres, at man kan titrere Syrer, tilsat Kaliumjodat (uden Jodkalium), med Thiosulfat, men Resultatet bliver herved ikke et til Syremængden svarende Forbrug af Thiosulfat, men et noget større, hvad Kjeldahl forklarer ved, at Kaliumjodatet ikke alene virker med sin Ilt, men tillige med sit Jod. Efterfølgende Forsøg viser dog, at en noget fyldigere Forklaring kan gives.

Sættes Thiosulfat til en Blanding af Saltsyre og Kaliumjodat, kunde man vente, at Processen lod sig udtrykke saaledes:



men det viser sig, ved at tage Kaliumjodat og Saltsyre netop i dette Forhold, at Thiosulfatforbruget er mindre end det beregnede, medens det med Overskud af Kaliumjodat kan blive større end det til Syremængden svarende, men altid vil være mindre end det, der kunde ventes efter Kaliumjodatmængden. Dette forklares ved, at der foruden ovenstaaende Proces tillige forløber følgende:



Her deltager Saltsyren ikke i Processen, da Vædsken bliver mere sur ved Reaktionen, men dens Nærværelse er nødvendig, da der ingen Jodudskilning finder Sted ved at sætte Kaliumjodat til Thiosulfat. (At der finder en yderst ringe Indvirkning Sted, er nævnt Side 32.) Af sidste Ligning ses, at Thiosulfatopløsningens Mængde her er betydelig ringere i Forhold til Kaliumjodatet end efter den første, medens den er uafhængig af Saltsyremængden; men da begge Reaktioner forløber samtidig, vil Mængden af Syre komme til at spille en Rolle, idet lidt Syre hurtigt vil blive neutraliseret, og saa forløber Reaktionen meget langsomt. I de anstillede Forsøg er det væsentligt Tiden, der er varieret, d. v. s. den Hurtighed, hvormed Thiosulfatopløsningen er tilsat, og dette viser sig at have en i høj Grad afgørende Indflydelse paa, i hvilken Grad de to Processer forløber.

Der er anvendt 15 Ccm.  $KJO_3$  og med Undtagelse af sidste Forsøg 30 Ccm.  $HCl$ , og i nedenstaaende Skema er af Forholdet mellem  $KJO_3$  og  $Na_2S_2O_3$  beregnet, hvor meget Sulfat og Tetrathionat der skulde dannes. Tetrathionatet er opført som normalt, Sulfatet som surt Salt; men da Decimalerne er udeladte, er der en ringe Uoverensstemmelse. Øverst er anført Reaktionen, som den skulde forløbe, hvis der udelukkende dannedes Tetrathionat, nederst Reaktionen med Dannelse af Sulfat. (Side 24; III og IV).

	$HCl$	+	$KJO_3$	+	$Na_2S_2O_3$		
	300	+	50	+	300		
1) Hele Titringen varede 1' 24"	300	+	50	+	262		
2) Hele Titringen varede 10'	300	+	50	+	255		
3) Henstod med 3,75 Ccm. $Na_2S_2O_3$ i 25' før Titringen	300	+	50	+	187		
4) Paa samme Maade i 45'	300	+	50	+	143		
5) Paa samme Maade i 24 <sup>h</sup>	300	+	50	+	108		
	37,5 $H_2O$	+	300	+	50	+	37,5

I det sidst anførte Forsøg er kun benyttet 10 Ccm.  $HCl$ , men for Oversigtens Skyld er der adderet 200 paa begge Sider af Lighedstegnet. Her er saaledes et Exempel paa, at den forbrugte Mængde Thiosulfat overstiger den tilsatte Syremængde. Efter Titreringerne foretoges Bestemmelse af fri Syre og af Svovlsyre, men Overgangen var ikke skarp i de langsomst udførte Titreringer, da der var udskilt Svovl, hvad der endvidere viser, at Reaktionen ikke udelukkende forløber efter de nævnte to Ligninger.

	1	2	3	4	5	
Fri Syre	fundet	60	67	166	234	288
	beregnet	54	64	160	224	274
$NaHSO_4$	fundet	13	16	37	54	65
	beregnet	11	13	32	45	55

De fundne Tal er vel helt igennem lidt højere end de ved Beregningen fremkomne, men Overensstemmelsen forekommer mig dog tilstrækkelig til, at det maa anses som fastslaaet, at i alt Fald Hovedprocessen kan udtrykkes ved de to ovenfor anførte Reaktionsligninger.

=	$NaHSO_4$	+	$Na_2S_4O_6$	+	$KJ$	+	$NaCl$	+	$HCl$	+	$H_2O$
=	0	+	150	+	50	+	300	+	0	+	150
=	11	+	128	+	50	+	257	+	43	+	123
=	13	+	124	+	50	+	249	+	51	+	118
=	32	+	85	+	50	+	171	+	129	+	69
=	45	+	60	+	50	+	121	+	179	+	38
=	55	+	40	+	50	+	81	+	219	+	13
=	75	+	0	+	50	+	0	+	300	+	0

Resultatet af disse Undersøgelser kan udtrykkes saaledes:

- A) I Nærværelse af Klorammonium ilter Kaliumjodat Natriumthiosulfat til Tetrathionat samt en ringe Mængde Sulfat, idet Opløsningen bliver alkalisk. Der forsvinder ingen Ammoniak.
- B) I Nærværelse af Klorammonium iltes Natriumtetrathionat af Kaliumjodat (i alt Fald naar Jodkalium er til Stede) til Sulfat, medens der ikke forsvinder noget Ammoniak.
- C) Selv uden Klorammonium kan spores en ringe Virkning i begge Tilfælde.
- D) I ammoniakalsk Opløsning omdanner Kaliumjodat Natriumtetrathionat til Sulfat, idet der dog er Sandsynlighed for, at der tillige opstaar en anden Iltningegrad af Svovlet. Et Tab af Ammoniak finder maaske Sted, men er i alle Tilfælde meget ringe.
- E) I ammoniakalsk Opløsning forholder Jod sig overfor Natriumtetrathionat som Kaliumjodat, dog forsvinder der lidt Ammoniak.
- F) I ammoniakalsk Opløsning ilter Jod Natriumthiosulfat til en Blanding af Sulfat og Tetrathionat under et lille Tab af Ammoniak.
- G) I neutral Opløsning iltes Natriumtetrathionat af Jod til Sulfat, idet Opløsningen bliver stærkt sur.
- H) Af en saltsur Opløsning af Kaliumjodat omdannes Natriumthiosulfat til en Blanding af Tetrathionat og Sulfat, hvorved Opløsningen vedbliver at være sur.
- I) En Titring af Ammoniak efter den i Begyndelsen af dette Afsnit nævnte jodometriske Metode (ved Henstand med Overskud af Thiosulfat og Tilbagetitring med Jod) er, som alt tidligere anført, ikke mulig; thi dels vil noget af Thiosvovlsyren iltes efter A, og dels vil en Titring af den



herved opstaaede ammoniakalske Opløsning medføre et større Forbrug af Jod efter F. Denne sidste Virkning er imidlertid for ringe til at opveje den første, og saaledes bliver Resultatet, at Thiosulfatforbruget bliver for stort, d. v. s. at Ammoniakmængden findes for ringe.

Disse Forsøg viser, at man ved Benyttelse af den med Rette saa skattede Jodometri er nødsaget til at anvende en betydelig Grad af Forsigtighed og Kritik, da baade Thiosvovlsyre og Tetrathionsyre ved jodometriske Titringer kan omdannes til Svovlsyre, og at dette er Tilfældet, er i Grunden kun, hvad man kunde vente ifølge Jodets Analogi med Klor og Brom, der som bekendt strax omdanner Thiosvovlsyre til Svovlsyre.

### III.

#### De anvendte Kemikaliers Renhed etc.

- 1) Det destillerede Vand anvendtes overalt i udkogt Tilstand.
- 2) Jodet fremstilledes af den almindelige rene Handelsvare ved Omsublimation med lidt Jodkalium. Før Afvejningen henstod det i længere Tid i Exsiccator over Svovlsyre. Jodopløsningen, tilberedt med Jodkalium, indstilledes paa Thiosulfatopløsningen.
- 3) Kaliumjodatet, vundet ved Omkrystallisation og Tørring af den rene Handelsvare, reagerede neutralt.

Kaliummængden bestemtes ved Afdampning af en afvejet Portion Salt med Overskud af Saltsyre og Vejning af det dannede Klorkalium. Afdampningen foretoges paa Vandbad, i en Porcellænskaal dækket med en omvendt Tragt, indtil Udviklingen var forbi, hvorefter Opløsningen indtørredes, og Saltet varmedes forsigtigt paa Argandsk Brænder, til alt Knistringsvand var uddrevet. Det vejede Klorkalium fældedes i salpetersur Opløsning med Sølvnitrat, Klor-sølvet reduceredes i Brint, hvorefter Sølvet vejedes.

Jodmængden forsøgte bestemt paa forskellige Maader, hvoraf kun følgende viste sig brugbar. Til en fortyndet vandig Opløsning af Saltet lededes Svovlbrinte, indtil Vædsken var farveløs. Overskud af Svovlbrinte blev bortskaffet ved længere Tids Henstand ved  $c. 60^{\circ}$ , hvorved det udfældede Svovl, der strax var fint fordelt, samlede sig

til gule Klumper, der let lod sig frafiltrere. Filtratet fældedes med Overskud af Sølvnitrat, og der tilsattes saa meget Salpetersyre, at Opløsningen omtrent indeholdt 4%, hvorefter det hele varmedes i nogen Tid paa Vandbad. Efter Afkøling frafiltreredes Jodsølvet, der for største Delen skiltes fra Filtret; det ved Filtret hængende afdampedes efter Filtrets Bortbrænding med Jodbrinte og vejedes som Jodsølv, eller det smeltedes med  $KNaCO_3$  og vejedes som Sølv. Den ovenfor nævnte Opvarmning med Salpetersyre foretoges, fordi det havde vist sig, at Resultaterne ellers faldt for høje ud, hvad der sandsynligvis skyldes en samtidig Udfældning enten af lidt Sølvulfid eller lidt Sølvulfat. Reduktionen med Svovlbrinte forløber nemlig ikke udelukkende efter Ligningen  $KJO_3 + 3H_2S = KJ + 3H_2O + 3S$ , men der dannes en ikke saa ringe Mængde Svovlsyre efter Formlen  $4KJO_3 + 3H_2S = 4KJ + 3H_2SO_4$ .

Der fandtes følgende Tal:

3,3490 Gr.  $KJO_3$  gav 1,1668 Gr.  $KCl$ , hvoraf vandtes 1,6885 Gr.  $Ag$ .  
 1,0538 - — - 1,1560 -  $AgJ$ .  
 1,1955 - — - 1,3117 -  $AgJ$ .

	Beregnet	Fundet
K	39,14	18,29 % 18,28 %
J	126,86	59,28 % 59,27 % 59,28 %
O <sub>3</sub>	48,00	22,43 %

En Bestemmelse af Iltmængden ved Glødning af Saltet i Brintstrøm viste sig ikke udførlig, da der bortgik Jod, ligesom en Fældning som Sølvjodat af en vandig Opløsning gav altfor lavt Resultat paa Grund af Sølvjodatets Opløselighed, og en Titring overfor Sølvnitrat med Kaliumchromat som Indikator var heller ikke mulig, da der strax fældedes en gul Blanding af Sølvchromat og -jodat.

Dette Kaliumjodat opløstes i den beregnede Mængde Vand, og denne Opløsning holdt sin Titer uforandret; der fandt ingen Skimmel-dannelse Sted.

4) Natriumthiosulfatet var rent og i Besiddelse af den rigtige Sammensætning  $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ , hvad der fremgik af Titreringerne baade overfor Jod og overfor Kaliumjodat.

Af de i denne Retning anstillede Forsøg skal kun nævnes to, der udførtes med større Mængder af Stofferne med det Formaal at undersøge, om Kaliumjodat afgiver den beregnede Mængde Jod.

- 1) 0,9658 Gram Jod brugte 76,1 Ccm. Thiosulfatopløsning
- 2) 0,2915 —  $KJO_3$  — 81,75 — —

Det Antal Ccm. Thiosulfatopløsning, der indeholder et Grammolekyl, er efter 1) 9996, efter 2) 10003.

Det til nogle af Titreringerne overfor de organiske Syrer benyttede Thiosulfat var ikke fuldstændig tørt; men senere lykkedes det mig at skaffe dette gode Præparat, der er anvendt overalt i Afsnit II og ved største Delen af Forsøgene i Afsnit I.

5) Jodkalium var det almindelige rene Handelsprodukt med neutral Reaktion; det farvedes først ved lang Tids Henstand i Opløsning, tilsat Syre eller Kaliumjodat, lidt gult. Opløsningen, der fremstilledes af det tørrede Salt og den beregnede Mængde Vand, holdt sig ufarvet.

6) Klorammonium var den rene tørrede Handelsvare, fuldstændig hvid og flygtig. Den vandige Opløsning reagerede neutralt. Klormængden bestemtes ved Vejning af det Sølv, der efterlodes efter Reduktion af det fældede Klor sølv i Brint. Ammoniumindholdet fandtes ved Destillation af Saltet med Natron. I Forlaget fandtes 20 Ccm. Svovlsyre B, der titreredes tilbage med  $\frac{1}{10}$  normal Natron, Indikator Lakmoid.

0,7128 Gram Salt gav 1,4385 Gram Sølv.

1,05 Gram Salt forbrugte 20 Ccm. Svovlsyre  $B \div 12,2$  Ccm.  $NaOH$ .

Herefter er S sammensætningen:

		Beregnet	Fundet
<i>Cl</i>	35,45	66,26 %	66,29 %
<i>NH<sub>4</sub></i>	18,05	33,74 %	33,73 %

7) Klornatrium var store klare Krystaller af Stensalt (Merck).

8) Saltsyren var fremstillet ved Fortynding af den rene Syre, indtil 30 Ccm. gav 0,3235 og 0,3237 Gram Sølv. Herefter beregnes det Antal Ccm., der indeholder 1 Grammol.  $HCl$  til 10006.

9) Svovlsyren var ligeledes tilberedt af den rene Syre ved Fortynding.

Den benyttedes i to Fortyndinger: A, hvoraf 30 Ccm. gav 0,3500 Gram Baryumsulfat, og B, hvor der af 20 Ccm. vandtes 2,4345 og 2,4313 Gram Baryumsulfat.

Af A indeholdt 10007 Ccm. 0,5 Grammol.  $H_2SO_4$

Af B — 959,7 — 0,5 — —

10) Natronhydratopløsningen var fremstillet ved Opløsning af rent Natriumhydroxyd (e Natrio) og Indstilling paa  $\frac{1}{10}$  normal Salt- og Svovlsyre, saaledes at lige Rumfang af Natronopløsningen og de to Syrer neutraliserede hinanden (Fenoltalein).

11) Ammoniakvandet indstilledes paa  $\frac{1}{10}$  normal Svovlsyre med Lakmoid; det var lidt svagere end  $\frac{1}{10}$  normal.

De faste organiske Syrer, 12) Salicylsyre, 13) Benzoesyre, 14) Oxalsyre, 15) Vinsyre, 16) Æblesyre, 17) Ravsyre og 18) Citronsyre, var alle rene og forbrugte med Undtagelse af Æblesyren, der var lidt fugtig, den beregnede Mængde af Natronopløsningen, saa at Ækvivalenterne har haft de rigtige Størrelser. Ækivalentet af Æblesyren, der var Kahlbaum's rene Vare, forsøgte bestemt ved Neutralisation af den vandige Opløsning med Baryumhydroxyd og Fældning med Vinaand. Det ved  $97^{\circ}$  tørrede Baryumsalt, hvoraf der kun kunde fremstilles en ringe Mængde, da der ikke var mere Syre i Behold, fældedes i saltsur Opløsning med svag Svovlsyre. 0,2147 Gram Baryummalat gav 0,1821 Gram Baryumsulfat. Herefter beregnes Ækivalentet til 69,9, medens det skulde være 67. Denne Uoverensstemmelse er jeg dog mest tilbøjelig til at tilskrive et ringe Vandindhold i Baryumsaltet, da der ved Undersøgelser, der tidligere var foretagne med det samme Præparat, ikke lod sig paavise nogen af de almindelige organiske Syrer (Vinsyre, Citronsyre, Ravsyre).

Oxalsyren indeholdt 2 Mol. Krystalvand, Citronsyren 1 Mol. Benzoesyren var omkrystalliseret af en lidt gul Syre, hvorved vandtes en fuldstændig hvid Syre. Ravsyren var ligeledes fri for empyreumatiske Stoffer.

De flydende Syrer fortyndedes, til 30 Ccm. brugte 30 Ccm. *NaOH* til Neutralisation.

19) Myresyrens Ækivalent (46) bestemtes gennem det tørrede Baryumsalt.

0,7945 Gram Baryumformiat gav 0,8155 Gram *BaSO<sub>4</sub>*

1,6085 — — — 1,6513 — —

herefter beregnes Ækivalentet til 46.

20) Mælkesyrens Ækivalent (90) bestemtes af Sættningen af det krystalliserede Zinksalt.

1,159 Gram Zinklaktat gav 0,3890 Gram *ZnO*

1,012 — — — 0,3402 — —

Syreækvivalentet bliver herefter 89,6 og 89,4.

21) Eddikesyrens Ækivalent (60) blev bestemt ved Hjælp af Baryumsaltet, hvoraf udfældedes Baryumsulfat.

1,1168 Gram Baryumacetat gav 1,0188 Gram *BaSO<sub>4</sub>*

1,0010 — — — 0,9131 — —

Heraf beregnes Ækivalentet til 60,3.

22) Valerianesyrens Ækivalent (102) fandtes til 102,1, idet 0,5185 Gram af Syren forbrugte 50,77 Ccm. *NaOH*.

23) Smørsyrens Ækivalent (88) fastsattes gennem det udkrystalliserede Sølvsalt.

0,8108 Gram Sølvbutyrat gav 0,4488 Gram *Ag*.

0,9190 — — — 0,5090 — —

Smørsyrens Ækivalent beregnes herefter til henholdsvis 88,1 og 87,9.

Mælkesyren var den almindelige Gæringsmælkesyre uden Virkning paa det polariserede Lys og dannende det tungtopløselige, karakteristiske Zinksalt.

Valerianesyren var vistnok en Blanding af den almindelige Isosyre og Methylæthyleddikesyre. Baryumsaltet viste ikke den ringeste Tilbøjelighed til at krystallisere; det indtørrede ved almindelig Temperatur til en gummiagtig Masse. Et saadant ukrystallinsk Baryumsalt kendes kun hos Methylæthyleddikesyren, der tillige er den eneste optisk virksomme Valerianesyre. En vandig Opløsning af den benyttede Syre (1—30) drejede Polarisationsplanet  $+ 8'$  i 220 Mm. Rør, saa at en Virkning er konstateret; men paa den anden Side er denne Drejning kun ringe, og Lugten af Syren var meget gennemtrængende, hvilket tyder paa, at den almindelige Isovalerianesyre har været til Stede, da Methylæthyleddikesyren kun skal have svag Lugt. Syren var opløselig i omtrent 24 Dele Vand.

Smørsyren var den normale Syre; den kunde blandes med Vand i alle Forhold.



