

- 4) Bei aromatischen Verbindungen ist es selbst bei gleicher Qualität und<sup>1)</sup> Quantität des eintretenden Restes von Einfluss, ob derselbe im Kern oder die Seitenkette eintritt.
- 5) Ebenso besitzen die internen Isomeren ungleiche Exponenten<sup>2)</sup> nach der Stellung im Benzolkerne.

Schliesslich komme ich noch zu der Folgerung, dass der Exponent eines im flüssigen Aggregatzustande befindlichen Körpers von dem des Körpers im festen (auf gleiche Temperatur gerechnet) verschieden ist, und behalte mir vor über letztere Eigenthümlichkeit, die die Bestimmung der Molekülgewichtsänderung beim Uebergang eines Körpers in den andern Aggregatzustand zulässt, später zu berichten.

Reichenberg, 5. December 1880.

**538. August Bernthsen: Das hydroschweflige saure Natron und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe.** [3. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg]. (Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hru. A. Pinner).

Durch Einstellen von Zinkstreifen in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure erhält man bekanntlich eine gelbroth gefärbte Lösung, welche Indigosulfosäure energisch zu Indigoweißsulfosäure reducirt, aber sehr unbeständig ist und das Einfärbungsvermögen für Indigo schnell verliert. In dieser Lösung ist, wie dies 1869 von Schützenberger<sup>3)</sup> mitgetheilt wurde, eine besondere leicht zersetzliche Säure des Schwefels, die sogenannte hydroschweflige Säure<sup>4)</sup>, enthalten.

Leichter erhält man das Natriumsalz derselben, indem man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Zinkstreifen oder -schnitzeln (auch Zinkstaub), unter Luftabschluss behandelt; dabei scheidet sich ein krystallinisches Salz, ein Zinknatriumsulfid ab, das

<sup>1)</sup> u. z. besitzen externe Isomerien einen grösseren Exponenten wie interne,

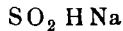
<sup>2)</sup> und Parapräparate, soweit ich sie untersucht, grössere Exponenten als Metapräparate.

<sup>3)</sup> Comptes rendus 69, 196.

<sup>4)</sup> Roscoe und Schorlemmer bezeichnen in ihrem „Ausführlichen Lehrbuch der Chemie“ die Säure als „unterschweflige Säure“, indem sie für die letztere den Namen „Thioschwefelsäure“, für ihre Salze die Bezeichnung „Thiosulfat“ ausschliesslich benutzen. Obgleich R. v. Wagner (Dingl. pol. J. 225, 383) diese Neuerung lebhaft unterstützt und sie auch von theoretischem Gesichtspunkt aus geeigneter erscheinen mag, ziehe ich doch vor, zur Vermeidung der sonst resultirenden zahllosen Verwechslungen die Schützenberger'sche Bezeichnung beizubehalten.

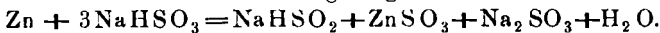
durch Alkohol vollständiger entfernt wird. Aus der abgessenen alkoholischen Lösung krystallisirt aldann nach kurzem Stehen ein weisses Salz aus, dessen Lösung Indigocarmin sofort entfärbt, die Salze der edlen Metalle direkt reducirt, aus Kupfersulfat Wasserstoffkupfer resp. Schwefelkupfer fällt u. s. w., und welches sich in feuchtem Zustande rapid unter Wärmeentwicklung an der Luft oxydirt, trocken hingegen fast luftbeständig sein soll.

Das erhaltene Salz soll nach Schützenberger fast reines hydroschwefligsaures Natron sein, welches durch nochmaliges Lösen in wenig Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol leicht rein erhalten werden könne. Es besitze dann die Formel:



und verwandle sich durch Oxydation an der Luft in reines saures schwefligsaures Natron, während es in seinen Lösungen allmählig unter Wasseraustritt in unterschwefligsaures Natron übergehe ( $2\text{SO}_2 \text{HNa} = \text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2 + \text{H}_2 \text{O}$ ).

Analytische Belege zu dieser Formulirung sind nicht veröffentlicht worden; nur die eine Angabe findet sich in Schützenberger's Abhandlung, dass das Entfärbungsvermögen der Lösung gegen Chamäleon nach dem Behandeln mit Zink  $\frac{4}{3}$  mal so gross als vorher sei. Für die Reaction wird daher die Gleichung aufgestellt:



Auch von einem neutralen Salz  $\text{Na}_2 \text{SO}_2$  ist in späteren Mittheilungen Schützenberger's ohne nähere Angaben mehrfach die Rede.

Ich habe mich nun seit längerer Zeit mit dem hydroschwefligsauren Natron beschäftigt und dasselbe in reinem Zustande darzustellen gesucht, wozu mich besonders die Hoffnung bestimmte, es möge sich der mehrfach vermuthete Zusammenhang der hydroschwefligen Säure  $\text{SO}_2 \text{H}_2$  mit den Sulfinsäuren  $\text{RSO}_2 \text{H}$  und den Sulfonen  $\text{R}_2 \text{SO}_2$  resp.  $\text{RR}'\text{SO}_2$  durch Behandeln des Salzes mit Jodäthyl oder entsprechenden Verbindungen experimentell nachweisen lassen. Dahin zielende Versuche, über die hier noch nicht berichtet werden soll, erlitten eine unerwartete Störung dadurch, dass es mir nicht gelang, reines Natriumhydrosulfit oder ein annähernd reines Salz darzustellen. Die bis jetzt dargestellten Präparate enthielten neben etwa 10 bis 20 Procent Hydrosulfit noch beträchtliche, wechselnde Mengen von schwefelsaurem, schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron und Zinkoxyd. Ueber die einschlägigen Versuche soll ausführlicher mit den analytischen Belegen bald berichtet werden. Aus ihnen geht unter Anderem hervor:

1) Dass das Zusammengesetztsein des Hydrosulfits nach der Formel  $\text{SO}_2 \text{NaH}$  (oder  $\text{SO}_2 \text{Na}_2$ ) noch nicht nachgewiesen ist.

2) Dass aber der Schwefel in der hydroschwefligen Säure wirklich in der durch die Formel  $\text{SO}_2 \text{H}_2$  ( $= \text{SO} + \text{H}_2 \text{O}$ ) ausgedrückten

Oxydationsstufe (mithin in derselben, wie die unterschweflige Säure und die Pentathionsäure) enthalten ist. Es soll daher in dieser Mittheilung die Formel  $\text{SO}_2\text{H}_2$  vorläufig beibehalten werden.

In der Technik hat die rohe Lösung des Natriumhydrosulfits bereits Verwendung gefunden [z. B. in der Indigofärberei<sup>1)</sup>]; ferner dient sie mehrfach zu analytischen Bestimmungen. Auf der Reduktion des Indigocarmins beruht die von M. A. Müller<sup>2)</sup> vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Indigos, ferner die von P. Schützenberger und Ch. Risler<sup>3)</sup> eingeführte, von F. Tiemann und Preusse<sup>4)</sup> weiter ausgearbeitete Methode zur Ermittlung der Menge des in Wasser gelösten freien Sauerstoffs. [Kupferoxydsalze werden durch hydroschwefligsaures Natron in ammoniakalischer Lösung zunächst zu Oxydulsalzen (bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit zu Wasserstoffkupfer resp. Schwefelkupfer) reducirt; die genannten Forscher stellen daher den Gehalt der Hydrosulfitlösung durch Titrirung derselben mit einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Kupfersulfatlösung fest. Auch zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers (in seinen Oxydsalzen) kann das hydroschwefligsaure Natron nach Schützenberger verwendet werden.

Bei der für die oben angedeuteten Versuche häufig erforderlichen Festsellung des Procentgehalts einer Lösung oder eines Salzgemisches an hydroschwefligsaurem Natron bediente ich mich ebenfalls dieser Methode der Titration mittelst ammoniakalischer Kupferlösung. Die Zulässigkeit derselben schien indessen sehr in Frage gestellt, weil ich fand, dass die nach z. B. Schützenberger bereiteten Hydrosulfitlösungen [aus z. B. je 4–6 g  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  Filtriren und Verdünnen auf 1 Liter dargestellt] nach meinen Erfahrungen relativ sehr bedeutende Mengen Sulfid und Hyposulfid enthalten, letztere Salze aber bekanntlich beide auf Kupferoxydsalze auch reducirend einwirken.

Hier zeigte sich nun, dass allerdings der Zusatz von viel überschüssigem schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salz den Gehalt der Kupferlösung an Oxydsalz bedeutend herabsetzt, resp. völlige Reduktion herbeiführt. Unter den Verhältnissen aber, die bei der Titration in Betracht kommen, tritt eine solche störende Wirkung nicht hervor, weil die Einwirkungsdauer der Salze zu kurz und der zur Reduktion erforderliche, grosse Ueberschuss an diesen nicht vor-

<sup>1)</sup> Vgl. Bull. soc. chim. XX, 7.

<sup>2)</sup> Bull. d. l. soc. ind. de Mulhouse, 1874, 32.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. XIX, 152; XX, 145; Ann. chim. phys. XX, 351.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 1768.

handen ist, endlich, weil zunächst das Hydrosulfit reducirend wirkt. 15 ccm. einer Kupfersulfatammoniaklösung (5.6682 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  im Liter enthaltend) wurden von 9.7 ccm einer Hydrosulfitlösung bei Titirung in Wasserstoffatmosphäre entfärbt.<sup>1)</sup> Nach vorherigem Zusatz von 5 ccm Natriumhyposulfitlösung (12.1 g krystallirtes Salz im Liter enthaltend) trat die Entfärbung durch 9.55 ccm, nach vorherigem Zufügen von 5 ccm einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron (3.4 g im Liter) trat sie durch 9.45 ccm ein<sup>2)</sup>. Der Einfluss ist ganz unbedeutend und liegt fast innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze; bei wirklich eingetretener Reduktion würden die 5 ccm von<sup>1)</sup> 10.65 ccm von<sup>2)</sup> 28.5 ccm Kupferlösung entfärbt haben. Es kann um so mehr angenommen werden, dass bei der Titration des Hydrosulfits die Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nicht stört, weil hier diese Substanzen erst gleichzeitig mit dem Hydrosulfit einfließen und also nicht schon vor diesem reducirend wirken können, wie letzteres bei den mitgetheilten Versuchen noch möglich war. Aber ein anderer Umstand war bisher geeignet, die auf die Hydrosulfititration mittelst Kupferlösung begründeten Resultate minder correct zu machen: Die Schwierigkeit, die Endreaktion scharf zu erkennen. Nach Tiemann und Preusse soll man die Hydrosulfitlösung zur Kupferlösung in Wasserstoffatmosphäre bis zur völligen Entfärbung, d. h. bis zur gänzlichen Reduktion des Oxydsalzes zu Oxydulsalz hinzulassen<sup>3)</sup>. Der Endpunkt soll deutlich erkennbar sein. Nach einer anderen Angabe<sup>4)</sup> soll das Auftreten einer leichten gelben Färbung (Beginn der Ausscheidung von Kupfer, resp. Wasserstoffkupfer) die Endreaktion gut erkennen lassen; zur Erreichung dieses Punktes seien nach vollendeter Entfärbung nur 0.1 bis 0.2 ccm Hydrosulfitlösung erforderlich.

Es gelang mir indess auf diese Weise nicht, übereinstimmende Resultate zu erzielen, weil der Endpunkt der Reaktion, die totale Entfärbung, schwer zu erkennen war und die gelbliche Färbung zuweilen erst bei offenbarem Ueberschuss des Hydrosulfits hervortrat. Auch Goppelsröder<sup>5)</sup> fand bei einer Kritik der Müller'schen<sup>6)</sup> Indigotitrationmethode, dass die Hydrosulfitmengen, welche zur Entfärbung von 20 ccm der Kupferlösung verbraucht wurden, um bis zu

1) Ueber die Art der Ausführung vgl. unten.

2) Die betreffenden Lösungen wurden erst unmittelbar vor dem Titriren, nachdem die Titirflasche schon ganz mit Wasserstoff gefüllt war, durch eine besondere den Zutritt von Luft ins Innere derselben ausschliessende Vorrichtung zur Kupferlösung hinzugegeben.

3) Diese Berichte XII, 1777.

4) Bull. soc. chim. XX, 145.

5) Bull. d. l. soc. ind. de Mulhouse 1873, 643.

6) l. c.

0.5 ccm und selbst 1.6 ccm, das ist um bis zu 4 pCt. und 15 pCt. von einander abwichen.

Es wurde daher von Goppelsröder<sup>1)</sup> vorgeschlagen, den Wirkungswerth des Hydrosulfits mit Kaliumpermanganat (welches es zu Schwefelsäure oxydirt) zu bestimmen. Die erhaltenen Zahlen stimmten dann gut untereinander.

F. Mohr<sup>2)</sup> und J. König und C. Krauch<sup>3)</sup> verwenden statt der Kupferlösung eine solche von Eisenammoniakalaun. Die durch etwas Rhodankalium roth gefärbte Lösung wird im Moment der Vollendung der Reduktion farblos.

Nachdem von mir gefunden ist, dass in der Hydrosulfitlösung neben dem Hydrosulfit selbst noch die mehrfach genannten Salze der zwei anderen oxydirbaren Säuren des Schwefels ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) vorhanden sind, versteht es sich von selbst, dass die Anwendung von Permanganat zur Feststellung des Titors der Reduktionsflüssigkeit total falsche Zahlen geben muss. Darüber, wie weit Eisenammoniakalaun unter diesen Umständen brauchbar sein wird, müssen erst besondere Versuche entscheiden.

#### Bestimmung der Hydrosulfitlösungen mit ammoniakalischer Kupferlösung.

Es ist mir nun gelungen, die Titration des Hydrosulfits mittelst der Kupferlösung so zu modificiren, dass die Endreaktion scharf und bequem beobachtet werden kann. Man verfährt dazu in folgender Weise:

Der zur Titerstellung angewandte Apparat ist sehr ähnlich dem von Tiemann und Preusse verwendeten, die Anfertigung der Massflüssigkeiten dieselbe. Der Wasserstoff, [vorher durch eine U-förmige Eisenoxydul enthaltende Röhre geleitet<sup>4)</sup>] tritt in eine 200 ccm fassende dreihalsige Flasche auf der einen Seite ein, auf der anderen Seite durch eine kurze unter dem Stopfen mündende und wieder abwärts gebogene Röhre wieder aus, welche bis auf den Boden eines kleinen, durch die Röhre selbst fest mit dem Apparat verbundenen und mit etwas Wasser gefüllten Reagensgläschens reicht. Durch die mittlere Tubulatur der Flasche geht ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, in welchem zwei unten verengte und scharf schliessende Glasröhrchen befestigt sind. Diese stehen mit zwei Burettens durch 2 cm lange und mit Glasstabquetschhähnen versehene Schläuche in Verbindung. Das

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie 12, 138.

<sup>3)</sup> Daselbst 19, 271.

<sup>4)</sup> Man füllt mit concentrirter Eisenvitriollösung getränkten Bimstein ein und spült gewissermassen mit etwas concentrirter Natronlange nach.

Gefäss wird so leicht beweglich und gestattet den Inhalt zu schütteln. Die eine Bürette ist mit etwas verdünnter Indigcarminlösung (Concentration nach Tiemann und Preusse), die andere mit der Hydrosulfitlösung gefüllt. Letztere Bürette ist oben mit einem zur Gasleitung führenden Schlauch verbunden, und eine unten seitlich angesetzte Röhre gestattet das bequeme Nachfüllen neuer Hydrosulfitlösung aus einer auch ihrerseits mit der Gasleitung in Verbindung gesetzten Vorrathsflasche. Das verwendete Gas muss erst eine Eisenoxydul-Bimsteinröhre passiren.

Man legt nun 15 oder 25 ccm Kupferlösung vor, setzt den mittleren Stopfen auf, füllt die Flasche mit Wasserstoff und lässt dann nicht zu schnell Hydrosulfitlösung zufließen, bis die Flüssigkeit kaum mehr blau erscheint. Jetzt setzt man aus der anderen Bürette einen oder einige Tropfen Indigolösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich wieder schmutzig-blau (nicht reinblau, besonders in starker alkoholischer Lösung) und bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit schlägt diese Färbung plötzlich und scharf durch einen einzigen Tropfen in ein reines Hellgelb um, indem Indigoweiss entsteht. Eine Trübung oder Abscheidung irgend welcher Art tritt nicht ein<sup>1)</sup>.

Die Uebereinstimmung der so erhaltenen Zahlen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, die sich auf eine Anzahl verschiedener Hydrosulfitlösungen bezieht:

a)	25 ccm Kupferlösung	erforderten	6.80, 6.83, 6.96 ccm; Mittel 6.86.
b)	25 - - -		2.7, 2.65, 2.6 ccm; Mittel 2.65.
c)	25 - - -		15.0, 15.05 ccm; Mittel 15.02.
d)	50 - - -		9.50, 9.70 ccm; Mittel 9.60.
e)	25 - - -		62.68, 26.45 ccm; Mittel 26.56.
f)	18 - - -		10.91, 11.0, 10.8, 10.9 ccm; Mittel 10.90.
g)	20 - - -		6.62, 6.75 ccm; Mittel 6.68.
h)	15 - - -		5.26, 5.15, 5.26 ccm; Mittel 5.22.

Verwendet man eine Lösung von 4.5346 g krystallisirten Kupfersulfats im Liter, so entspricht jeder ccm, mg Hydrosulfit, als  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  berechnet. Oder: Von einer Lösung, die 5.196 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  im Liter enthält, entsprechen je 3 ccm einem mg Schwefel, der in Form von Hydrosulfit vorhanden ist.

Die mitgetheilte Vervollkommnung der Hydrosulfitbestimmung dürfte für alle dies Reagens erfordernden Bestimmungsmethoden, be-

<sup>1)</sup> Nur bei Anwendung concentrirterer Hydrosulfitlösungen wurde die Ausscheidung reducirten Kupfers (Kupferhydrürs?) bereits vor Vollendung der Entfärbung beobachtet.

sonders für die des Kupfers auf volumetrischem Weg und die des im Wasser gelösten Sauerstoffs<sup>1)</sup> die Erzielung genauerer Resultate als seither ermöglichen. —

**539. A. Bernthsen und A. Drews: Ueber die Titerstellung des Hydrosulfit's mittelst Indigcarmin, und die quantitative Bestimmung des Indigos mittelst Hydrosulfit.**

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Titrirung des hydroschwefligsauren Natrons kann man statt der ammoniakalischen Kupferlösung auch eine verdünnte Indigcarminlösung anwenden. Dieselbe wird durch Hydrosulfit „entfärbt“, d. h. die dunkelblaue Farbe geht in ein mehr oder weniger reines Hellgelb über. Der Farbenübergang ist nach kurzer Uebung leicht deutlich zu erkennen; er vollzieht sich in annähernd neutralen Lösungen aus Blau durch Grünlich in Gelb, in etwas alkalischen Lösungen durch einen violetten, dann rothen Farbenton hindurch. Dass bei dieser Reaction das hydroschwefligsaure Natron quantitativ den Indigcarmin in indigweissdisulfosaures Natron verwandelt, ist schon von M. A. Müller<sup>2)</sup> festgestellt worden. Derselbe fand, dass zur Entfärbung zweier Moleküle Kupfersulfat dieselbe Menge Hydrosulfitlösung erforderlich ist, wie zur Ueberführung eines Moleküls Indigodisulfosäure in die entsprechende Leukoverbindung. Wir haben diese Angabe (unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens) bestätigt gefunden.

Den Gehalt der anzuwendenden Indigolösung (aus 100 g käuflicher Indigopaste und 2 L Wasser zu bereiten) bestimmt man am bequemsten mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Gehalt. Erfordern z. B. 20.41 ccm Indigo 13.3 ccm einer Hydrosulfitlösung, von welcher 35.75 ccm 20 ccm Kupferlösung entfärben (4.5346 g Cu SO<sub>4</sub> + 5 aq in 1 L), so entspricht 1 ccm Indigolösung 0.456 mg Hydrosulfit, falls für dieses die Formel SO<sub>2</sub> Na<sub>2</sub> angenommen wird.

<sup>1)</sup> Vielleicht sind die noch neuerdings von J. König und C. Krauch [Zeitschrift f. analyt. Chemie 19, 259] mit Hydrosulfit erhaltenen Sauerstoffmengen im Wasser deshalb so abweichend von den nach Bunsen oder Mohr gefundenen (vgl. Tiemann und Preusse, l. c.), weil die oben mitgetheilte Indication zur Feststellung der Hydrosulfitlösung fehlte. Entgegen ihren Ausführungen über die Wirkung freien Sauerstoffs auf Hydrosulfit ist darauf hinzuweisen, dass Schützenberger selbst bereits gezeigt hat, unter welchen Bedingungen die störende Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermieden wird, und dass die Vorschriften von Tiemann und Preusse diesen Bedingungen (alkalische Lösung und 40° Wärme) genügen. Ob aber Sauerstoff die schweflige Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von hydroschwefliger Säure ganz unangegriffen lässt und nur letztere oxydirt, erscheint mir eher zweifelhaft.

<sup>2)</sup> l. c.