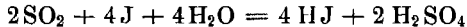


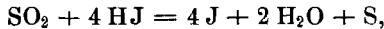
610. E. Rupp: Zur Jodometrie der schwefligen Säure.

(Eingegangen am 25. October 1902.)

Die maassanalytische Bestimmung von schwefliger Säure mittels Jod liefert bekanntlich nur dann richtige Resultate, wenn man die Schwefligsäurelösung bezw. die angesäuerte Lösung eines Sulfites zur Jodlösung bis zur Entfärbung fließen lässt. Wird umgekehrt verfahren, so vollzieht sich, falls nicht ganz verdünnte Schwefeldioxyd-Lösungen vorliegen, neben dem Prozesse



die secundäre Reaction



wie von Finkener<sup>1)</sup> und Volhard<sup>2)</sup> nachgewiesen ist. Fordos und Gelis suchten dem in der Weise entgegen zu wirken, dass die Titration in alkalischer Lösung ausgeführt wird, damit der reducirend wirkende Jodwasserstoff sofort bei seiner Entstehung entfernt wird. In der That gelangte auch die Angabe, die mit Natriumbicarbonat und Stärkelösung versetzte Lösung der schwefligen Säure mit Jod auf eintretende Bläuung zu titriren, verschiedentlich in Aufnahme.

Wie Treadwell<sup>3)</sup> in seiner »Analytischen Chemie« erwähnt, werden jedoch auch hierbei falsche Resultate gewonnen. Da dieser letztere Weg der nämliche ist, welcher auch bei der Titration von arseniger Säure eingeschlagen wird, so schien mir die Frage nach den Gründen dieses verschiedenen Verhaltens von principieller Bedeutung zu sein.

Zu den nachstehenden Versuchen, welche im Verein mit Hrn. stud. Finck ausgeführt wurden, diente eine 0.28-procentige Lösung von schwefliger Säure und eine Sulfitlösung, welche 15.1893 g kryst. Natriumsulfit im Liter gelöst enthielt.

I. 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod, bis zur Entfärbung mit obiger  $\text{SO}_2$ -Lösung tritirt, erforderten hieran 11.38—11.4 ccm. Gefundene  $\text{SO}_2$ -Menge = 100 pCt. der vorhandenen.

II. 15 ccm derselben  $\text{SO}_2$ -Lösung mit Bicarbonat alkalisirt und mit Jod titirt, erforderten 12.16—12.25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod. Gefundene  $\text{SO}_2$ -Menge = 93 pCt. der vorhandenen.

III. 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod mit Bicarbonat versetzt und mit der  $\text{SO}_2$ -Lösung auf Entfärbung titirt, beanspruchten an Letzterer 11.57 ccm. Gefundene  $\text{SO}_2$ -Menge = 96 pCt. der vorhandenen.

IV. 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod mit Salzsäure angesäuert, erforderten 18.72—18.75 ccm obiger Sulfitlösung zur Entfärbung. Gefundener Gehalt des Sulfitpräparates an  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{aq} = 88.63$  pCt.

<sup>1)</sup> Finkener-Rose, Quant. Analyse VI, 937.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 242, 94.

<sup>3)</sup> 1902, II, 450.

V. 10 ccm der Sulfitlösung, alkalisiert und mit  $\frac{1}{10}$ -Jod titirt, erforderten hieran 9.97—10.15 ccm. Gefundener Gehalt des Sulfitpräparates an  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{aq} = 84.3$  pCt.

Es blieben also die in alkalisierter Lösung gewonnenen Werthe um 3—7 pCt. hinter den nach Finkener-Volhard ermittelten zurück.

Die augenscheinliche Inconstanz der zu niedrigen Werthe veranlasste uns, die Directtitration durch eine Resttitration zu ersetzen, bei der 10 ccm der Sulfitlösung mit ca. 1 g Natriumbicarbonat sowie 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zusammengebracht, und der Ueberschuss an Letzterer nach verschiedenen langen Zeiträumen mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zurücktitirt wurde.

Zurücktitirt nach	Thiosulfat-Verbrauch	Jod-Verbrauch	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{aq}$ gefunden
$\frac{1}{4}$ Std.	9.28	10.72	88.98
$\frac{1}{3}$ »	9.30	10.70	88.81
1 »	9.28	10.72	88.98

Es war nunmehr ein mit Versuch IV (Titration nach Volhard) befriedigend übereinstimmendes Resultat erzielt worden.

Ein weiterer übereinstimmender Vergleichswerth wurde durch Indirecttitration mit  $\frac{1}{10}$ -Dichromat gewonnen. Es ergibt sich daraus, dass die schweflige Säure analog der arsenigen Säure in bicarbonat-alkalischer Lösung wohl titirbar ist, jedoch nur in Form einer Resttitration mit  $\frac{1}{4}$ -stündiger Reaktionsdauer, indem die Oxydationsgeschwindigkeit der gebundenen schwefligen Säure wesentlich geringer ist als diejenige der freien Säure bezw. des Schwefeldioxyds.

Freiburg i. B. Chem. Univers.-Laborat.) Phil. Abthlg.).

### 611. J. Houben und L. Kesselkaul: Synthesen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Die magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus  $\text{R.MgHal}$  addiren analog den Natriumalkylen Kohlendioxyd unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren. Bei Veröffentlichung unserer letzten Mittheilung<sup>1)</sup> über derartige Synthesen war uns entgangen, dass bereits Grignard die Additionsfähigkeit der Magnesiumalkyle gegenüber dem Kohlendioxyd erkannte und einige Säuren, so die Essigsäure, die Isovalerian- und die Isocapron-Säure, auf diese Weise dargestellt hat<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2519 [1902].    <sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 24, 435