

eine Chemie der labilen Verbindungen im Wiederentstehen begriffen ist, so wird diese Chemie die Räthsel des Lösungsvorganges und der nichtwässrigen Lösungen sicherlich unter Zuhülfenahme des polarisirten Lichts zu erhellen berufen sein.

Riga, November 1904.

**62. Otto Ruff und Willi Jeroch: Beitrag zur jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure in alkalischer Lösung.**

[Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 19. December 1904; mitgeteilt in der Sitzung am 9. Januar 1905 von Hrn. A. Rosenheim.)

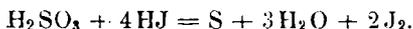
In der Mehrzahl der Lehrbücher für Titrir- und quantitative Analyse<sup>1)</sup> findet man die Angabe, dass sich schweflige Säure in analoger Weise wie arsenige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat durch Zugabe von Jodlösung mit bekanntem Jodgehalt titriren lasse. Als Urheber der Methode werden Fordos und Gélis genannt. Die Veranlassung zu derselben gab die von Bunsen<sup>2)</sup> aufgestellte Theorie, dass die zu kleinen Werthe, welche man bei der Titration freier schwefliger Säure (mit grösserer Concentration als 0.04 pCt.) durch Zufließenlassen von Jodlösung erhält, auf die Umkehrbarkeit der dabei sich abspielenden Reaction:



zurückzuführen seien. Durch Bindung der entstehenden, freien Säuren hofften sie, genau wie bei der arsenigen Säure, die Reaction bis zu Ende führen zu können. Mittlerweile hat die Bunsen'sche Theorie der von Volhard<sup>3)</sup> Platz machen müssen, wonach es nicht die Umkehrbarkeit obiger Reaction ist, welche die zu niedrigen Werthe zur Folge hat, sondern die neben der Reaction:



durch die gebildete Jodwasserstoffsäure bewirkte theilweise Reduction der freien schwefligen Säure zu Schwefel:



<sup>1)</sup> Z. B. Fr. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode, 4. Auflage, S. 304 ff. Friedheim, Lehrbuch der quantitativen Analyse, 5. Aufl., 1905. O. Kühling, Lehrbuch der Maassanalyse, 1900, S. 38 u. a. m.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 86, 265.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 242, 94

Auch nach dieser Theorie müssten bei der Titration in bicarbonathaltiger Lösung die störenden Einflüsse der Jodwasserstoffsäure aufgehoben werden und die Erzielung richtiger Werthe möglich sein.

Im Gegensatz hierzu giebt Treadwell<sup>1)</sup> an (allerdings ohne zahlenmässige Belege und Anführung von Begründungen), dass die Titration schwefliger Säure in bicarbonathaltiger Lösung durch Zufließenlassen von Jodlösung falsche Werthe ergäbe, was von Rupp und Finck<sup>2)</sup>, sowie Cl. Winkler<sup>3)</sup> und schliesslich auch durch unsere eigenen Versuche bestätigt wird. (Siehe Anhang dieser Arbeit sub X<sup>4)</sup>.) Rupp und Finck haben zu zeigen versucht, dass man richtige Resultate fände, wenn man die Directtitration durch eine Resttitration mit einviertelstündiger Reactionsdauer ersetzte. Nach ihrer Vorschrift verfährt man dabei so, dass man 10 ccm einer Natriumsulfatlösung, die ca. 15 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  im Liter enthält, also ungefähr zehntelnormal ist, mit 1 g festem Natriumbicarbonat versetzt, 20 ccm zehntelnormale Jodlösung zufügt und nach einviertelstündigem Stehen mit zehntelnormaler Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Die von Rupp und Finck angeführten Zahlenwerthe zeigen gute Uebereinstimmung untereinander und mit der Theorie. Die Autoren begründen die Nothwendigkeit ihrer Arbeitsweise mit der Bemerkung, dass die Oxydationsgeschwindigkeit der gebundenen schwefligen Säure durch Jod wesentlich geringer sei als diejenige der freien Säure bezw. des Schwefeldioxyds.

Dem steht eine Angabe in Cl. Winkler's<sup>5)</sup> Lehrbuch der Maassanalyse, 3. Auflage, gegenüber, dass die Resultate ganz falsch würden, wenn man der alkalischen Lösung der schwefligen Säure einen gemessenen Ueberschuss von Jodlösung zusetze und diesen dann mit thioschwefelsaurem Natrium zurücktitrirt. Die Ursache hiervon sei darin zu suchen, dass beim Titriren einer mit saurem kohlensaurem Natrium alkalisch gemachten Jodlösung mit Thiosulfat neben Tetrathionsäure sehr viel Schwefelsäure entstehe. In Folge dessen könne sich ein um 30—40 pCt. zu niedriger Verbrauch an Thiosulfatlösung ergeben.

Gelegentlich der quantitativen Verfolgung unserer Versuche, Schwefelstickstoff,  $\text{N}_4\text{S}_4$ , durch alkalische Lösungen zu verseifen, wobei man als Verseifungsproducte ausser Ammoniak hauptsächlich Thioschwefelsäure und schweflige Säure<sup>6)</sup> erhält, handelte es sich für uns darum,

<sup>1)</sup> Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem., II. Aufl., II. Theil, S. 472.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3694—3695 [1902].

<sup>3)</sup> Cl. Winkler, Lehrbuch der Maassanalyse, 3. Aufl., 1902, S. 107.

<sup>4)</sup> Da wir in einem Anhang unsere sämmtlichen Versuchsdaten zusammengestellt haben, so werden wir immer nur mit römischen Ziffern auf sie verweisen.

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Otto Ruff u. Emil Geisel, diese Berichte 37, 1573 ff [1904].

schweflige Säure bei Gegenwart von Natriumbicarbonat titrimetrisch zu bestimmen. Bei den sich so widersprechenden Literaturangaben bezüglich der Ausführung dieser Titration war eine Nachprüfung derselben durchaus nothwendig. Da Rupp und Finck die Einzigen waren, die zahlenmässige Belege für ihre Behauptungen gegeben hatten, so titrirten wir zunächst nach ihrer Vorschrift und fanden in Uebereinstimmung mit ihnen, dass man richtige Werthe erhält, wenn man ihre Versuchsbedingungen streng befolgt (vergl. sub I). Als wir jedoch versuchten, in üblicher Weise wie bei der arsenigen Säure statt mit festem Natriumbicarbonat mit einer 5-procentigen Lösung dieses Salzes zu arbeiten, und auch den Ueberschuss der Jodlösung nicht so gross machten wie Rupp und Finck, erhielten wir schwankende und falsche Werthe (vergl. sub II). Wir änderten nun schrittweise die Bedingungen, unter denen Rupp titrirte hatte, und hierbei zeigte es sich, dass seine richtigen Resultate durch das zufällige Zusammentreffen günstiger Bedingungen erhalten wurden, im übrigen aber die nach seiner Methode erhaltenen Werthe in starkem Maasse abhängig waren sowohl von der Concentration des Bicarbonats, als auch der überschüssigen Jodlösung, und zwar unter sonst gleichen Bedingungen beide Male mit zunehmender Concentration wuchsen (vergl. sub III u. IV). Damit dürfte aber wohl der Anspruch auf eine praktisch verwendbare Methode für das Rupp'sche Verfahren hinfällig sein.

Für die Beantwortung der Frage nach dem principiellen Fehler der Rupp'schen Methode war durch Cl. Winkler<sup>1)</sup> bereits der Weg gewiesen. Es stellte sich heraus, wie übrigens auch schon G. Topf<sup>2)</sup> in seinen »Jodometrischen Studien« gezeigt hat, dass eine Rücktitration von Jod mittels Natriumthiosulfatlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat überhaupt nicht möglich ist, wegen der theilweisen Oxydation des Thiosulfats zu Schwefelsäure, die qualitativ nachweisbar war. (Vergl. sub V, VI, VII, VIII.) Die Menge der entstehenden Schwefelsäure wächst, wie wir uns überführt haben, mit der zunehmenden Concentration des Bicarbonats und der Jodlösung, sowie der Zeit ihrer Einwirkung auf einander, sinkt dagegen mit dem Zunehmen der Kohlensäureconcentration. (Vergl. sub V—VIII.) Es ist dies so zu erklären, wie G. Topf<sup>3)</sup> es bereits ausgesprochen und Förster und Gyr<sup>4)</sup> es wahrscheinlich gemacht haben, dass bei der Einwirkung von Jod auf Natriumbicarbonat in geringer Menge unterjodige Säure entsteht, die Thiosulfat zu Schwefelsäure und nicht zu Tetrathionsäure oxydirt. Immerhin ist der Thiosulfatverbrauch zu gering, und es müssten sich für den Jodverbrauch zur

1) loc. cit.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 137 ff.; 26, 277 ff.

3) loc. cit.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 1—10 [1903].

Oxydation des Sulfits zu hohe Werthe ergeben. Statt dessen haben wir schwankende, theils zu hohe, theils zu niedrige Werthe erhalten. (Vergl. sub III u. IV.) Die Erklärung hierfür wird erst weiter unten gegeben werden.

Da Rupp seiner Methode eine experimentell nur schwach begründete theoretische Erklärung beifügt, so sahen wir uns genöthigt, auch dieser etwas näher zu treten. Er sagt nämlich, dass die geringere Geschwindigkeit der Oxydation der schwefligen Säure durch Jod in natriumbicarbonathaltiger Lösung die zu niedrigen Werthe bedinge. Wäre dies der Fall, dann müsste sich bei einer bis gerade zum Farbenumschlag mit Jodlösung versetzten alkalischen Sulfitlösung nach dem sofortigen Ansäuern noch schweflige Säure durch Verbrauch eines weiteren Tropfens Jodlösung nachweisen lassen, was bei einem entsprechend angestellten Versuche nicht der Fall war. Ferner konnten wir den principiellen Fehler, die Verwendung von Natriumthiosulfat zur Rücktitration, eliminiren. Wir stellten nämlich fest, dass die Rücktitration von Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat sich durch arsenige Säure bewerkstelligen liesse<sup>1)</sup>. Die Richtung, in der sich die Fehler nun bewegten, war dieselbe wie bei der Directtitration (vergl. sub IX u. X), die Werthe waren zu klein. Mithin war also entweder die Oxydation noch nicht zu Ende geführt, oder es musste eine andere Ursache die zu geringen Werthe bedingen. Somit war also die Rupp'sche Methode auch auf diese Weise nicht für die praktische Verwendung zu retten.

Damit gaben wir unsere Bemühungen, durch eine Resttitration zum Ziele zu gelangen, auf, und wandten uns der Directtitration der schwefligen Säure in natriumbicarbonathaltiger Lösung zu, indem wir die Gründe für das Versagen dieser Methode durch Ermittlung des Einflusses möglichst aller dabei in Frage kommenden Factoren festzustellen suchten. Es wurde in diesem Sinne untersucht: die Abhängigkeit der Resultate von der Concentration der schwefligen Säure, der Concentration des Bicarbonats, der Temperatur, der Zeit, die während der Zugabe der Jodlösung verfloss, und endlich der ev. Einfluss des Luftsauerstoffs. (Vergl. sub XI—XV.) Die Werthe waren stets zu klein und schwankend, unabhängig von der Concentration der schwefligen Säure, des Bicarbonats und der Temperatur. Nur der Einfluss der Zeit, in der die Jodlösung zugegeben wurde, schien von Bedeutung zu sein, indem bei schnellerem Titriren sich bessere Werthe erzielen liessen; desgleichen war der Einfluss des Luftsauerstoffs bei den Titrationen evident, wie sich aus den besseren Zahlenwerthen bei

<sup>1)</sup> Unsere Beobachtung ist in Uebereinstimmung mit der von Förster und Gyr, loc. cit.

Ausschluss der Luft ergibt. Neben dem Einfluss des Luftsauerstoffs konnte event. noch eine in anderem Sinn verlaufende Oxydation der schwefligen Säure durch die Jodlösung, z. B. unter Bildung von Polythionsäuren, die Bildung der falschen Werthe mit bedingen. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, fällten wir die durch die Titration gebildete Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung und prüften im Filtrat auf Schwefel. Solcher war nicht nachweisbar. Es konnte somit nichts anderes als nur die gleichzeitige Betheiligung des Luftsauerstoffs an der Oxydation der schwefligen Säure die zu kleinen Werthe veranlassen. Wahrscheinlich wirkten die Jodionen katalytisch auf die Oxydation des Sulfits, wie das ja schon öfters beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Gleichviel war es uns nicht möglich, durch sorgfältigste Vermeidung jeder Berührung der Sulfitlösung und der Bicarbonatlösung mit Luft theoretische Werthe zu erhalten. (Vergl. sub XV B.) Stets blieb uns in der Jodlösung noch eine Quelle, welche Sauerstoff mit sich führte und nicht verstopft werden konnte. Erst als die katalytische Wirkung der Jodionen durch Zusatz eines negativen Katalysators — wir wählten nach Bigelow<sup>2)</sup> Mannit — verringert wurde, erhielten wir Ergebnisse, die innerhalb der Fehlergrenze lagen und, verglichen mit denjenigen, welche man nach der Rose-Finkener'schen Methode erhält, 1 pCt. nicht überstiegen. (Vergl. sub XVI A, D u. E.) Damit war nun auch definitiv der Beweis erbracht, dass es nur die Betheiligung des Luftsauerstoffs an der Oxydation des Sulfits war, welche die zu geringen Werthe veranlasste.

Daraus erklärten sich aber auch die bei der Resttitration nach Rupp erhaltenen theils zu geringen, theils zu hohen Werthe. (Vergl. sub III u. IV.) Bei derselben kommen zwei Fehler in Betracht, die sich compensiren können: 1. Der Einfluss des Luftsauerstoffs, 2. die Oxydation des Thiosulfats zu Schwefelsäure statt zu Tetrathionsäure. Letztere ist in ihrer Grösse abhängig von der Concentration der unterjodigen Säure und damit auch derjenigen des Bicarbonats und der Kohlensäure. Der erste Fehler bedingt die zu niedrigen Werthe für die schweflige Säure und der zweite die zu hohen. Jeder Einfluss, der sich nach der einen oder anderen Richtung geltend macht, wird die Werthe entsprechend verschieben.

Sofern also eine Bestimmung von schwefliger Säure in bicarbonathaltiger Lösung ausgeführt werden muss, hat man wie folgt zu verfahren:

Zu einer abgemessenen Menge der Sulfitlösung, die unter grösster Sorgfalt gegen Berührung mit der Luft hergestellt sein muss, indem zum Auffüllen ausgekochtes und im Kohlensäurestrom erkaltetes Wasser

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 23, 499—500.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 493 [1898].

verwendet wird (über die Abweichungen, wenn dies nicht der Fall, s. Anhang sub XVI B), fügt man Natriumbicarbonat bis zur Sättigung und Mannit, und zwar bei kleinen Quantitäten schwefliger Säure 20 pCt., bei grösseren wenigstens 10 pCt. (über den Einfluss der Mannitconcentration, s. Anhang sub XVI C) und hält während der Zugabe der Jodlösung die Luft durch Einleiten von Kohlensäure in das Gefäss fern.

Eine solche Titration ist unabhängig von der Sulfit- und Bicarbonat-Concentration, doch empfiehlt es sich, des Mannitverbrauchs halber, mit wenigstens  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ -normalen Sulfitlösungen zu arbeiten. (Vergl. sub XVI E u. D.)

#### Anhang.

Ehe wir unsere Zahlen wiedergeben, sei bemerkt, dass alle Titrationen, bei denen es sich um schweflige Säure handelt, mit Sulfitlösungen vorgenommen wurden, die aus dem gewöhnlichen Handelsalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt wurden. Nimmt man grosse Krystalle, spült die äusseren Krusten, welche stark schwefelsäurehaltig sind, in einem Trichter mit destillirtem Wasser ab und trocknet die Oberflächen mit Fliesspapier, so findet man die Lösungen so behandelter Krystalle bei der Prüfung mit Baryumchlorid fast schwefelsäurefrei. Der quantitative Befund solcher Lösungen an reinem Sulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , mag durch folgende Zahlen demonstrirt werden. Der Gehalt von je 20 ccm der Lösungen an schwefliger Säure wurde durch Titration nach der ausgezeichneten Rose-Finkener'schen Methode<sup>1)</sup> bestimmt, nach der man die Sulfitlösung in die angesäuerte Jodlösung fliessen lässt. Die Lösungen wurden mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und der Raum über der Flüssigkeit durch Wasserstoff von Luft befreit erhalten.

Abgewog. Menge $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	Für 20 ccm verbr. $\frac{1}{10}$ Jodl.	Theoretisch erforderlich	Procentgeh. an $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$
1. 4.590 g	14.26 ccm	14.55 ccm	98.01.
2. 5.925 »	18.54 »	18.79 »	98.67.
3. 5.940 »	18.61 »	18.84 »	98.78.
4. 6.405 »	20.01 »	20.31 »	98.52.

Das Salz war also für unsere Zwecke, auch ohne umkrystallisirt zu werden, genügend rein. Die Lösungen halten manchmal den Titer einigermaassen. So zeigte eine Lösung kurz nach der Herstellung für 20 ccm einen Jodverbrauch von 18.54 ccm Zehntelnormallösung und nach 24 Stunden einen solchen von 18.49 ccm. Wir beobachteten jedoch im allgemeinen ein so rasches Sinken des Titers, dass wir es für gut fanden, vor und nach einer jeden, nicht zu lang ausgedehnten Ver-

<sup>1)</sup> H. Rose, Handbuch der anal. Chem., 6. Aufl., S. 937.

suchsreihe den Gehalt der Lösung nach der Rose-Finkener'schen Methode zu ermitteln. Bei Versuchsreihen, die längere Zeit währten, wurden in kurzen Intervallen Controlltitrationen unternommen und die durch Interpolation ermittelten Werthe bei der Berechnung der einzelnen Analysentitrationen zu Grunde gelegt. Um schliesslich bequemer vergleichbare Resultate zu bekommen, haben wir alle Werthe, wo nicht besonders etwas anderes angegeben ist, auf ein Fünfhundertstel Aequivalent umgerechnet, d. h. unsere Zahlen geben an, wieviel cem einer zehntelnormalen Sulfitlösung durch Titration mit zehntelnormaler Jodlösung nachweisbar sind, unter der Voraussetzung, dass 20 cem einer wirklich zehntelnormalen Sulfitlösung angewandt wurden.

### Versuchsdaten

#### Versuche nach Rupp:

I. Je 10 cem von Lösungen, die 12–16 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 1000 cem enthielten, wurden mit 20 cem  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung übertitrirt und nach einviertelstündigem Stehen mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitrirt. -- Es ergaben sich die Werthe:

20.05; 20.02; 20.18.

II. Je 25 cem einer Sulfitlösung, die ca. 12 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 1000 cem enthält, wurden mit 30 cem einer fünfprocentigen Lösung von Natriumbicarbonat, die mit Kohlensäure gesättigt war, versetzt, 25 cem  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung (gleich einem Ueberschuss von 5 cem) zugegeben und nach einviertelstündigem Stehen zurücktitrirt mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung. Wir erhielten die Zahlen:

18.85; 17.54.

#### III. Abhängigkeit von der Concentration des Bicarbonats.

Es wurden je 10 cem einer Lösung, die ca. 12 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 1000 cem enthielt, mit verschiedenen Mengen festen, käuflichen Bicarbonats versetzt, 20 cem  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zugesetzt und nach einviertelstündigem Stehen zurücktitrirt. Dabei ergab sich Folgendes: es wurden verbraucht bei

3 g Bicarb.	1 g Bicarb.	$\frac{1}{2}$ g Bicarb.	$\frac{1}{2}$ g Bicarb.
21.79.	20.05.	18.96.	17.55.

Bemerkenswerth ist dabei, dass der Werth, bei dem die Rupp'schen Bedingungen genau erfüllt sind, nämlich bei Verwendung von 1 g Natriumbicarbonat, wieder befriedigend ist.

#### IV. Abhängigkeit von der Concentration der überschüssigen Jodlösung.

Wir versetzten je 10 cem der unter III. beschriebenen Lösung mit je 2 g festem Natriumbicarbonat und fügten 14, 11 und 9 cem  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zu, was einem Ueberschuss von ca. 5, 3 und 1 cem entspricht. Wir sind uns dabei bewusst, dass wir gleichzeitig damit die Concentration der Sulfitlösung

änderten. Doch steht diese Aenderung in keinem Verhältniss zu den Schwankungen der sich ergebenden Zahlen.

Ueberschuss an Jodlösung . . . . .	5 ccm	3 ccm	1 ccm
Erhaltene Werthe . . . . .	21.55	19.69	19.67.

#### Versuche mit reinem Bicarbonat.

Es wurde nach der Vorschrift von Treadwell<sup>1)</sup> dargestelltes, mit Kohlensäure gesättigtes und an der Luft getrocknetes Salz verwandt.

#### V. Einfluss der Concentration des Bicarbonats.

2 g, 1 g, 0.5 g und 0.25 g des Salzes wurden in je 10 ccm Wasser gethan, mit je 10 ccm Jodlösung versetzt und nach einviertelstündigem Stehen mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Die Differenz der theoretisch erforderlichen Zahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung weniger der thatsächlich verbrauchten Zahl ccm giebt ein Maass einerseits für den scheinbaren Jodverlust (hervorgerufen durch die Bildung unterjodiger Säure) andererseits für die gebildete Schwefelsäure (durch andersgeleitete Oxydation der Thioschwefelsäure entstehend). Für die entsprechenden Bicarbonatmengen sind diese Differenzen:

2 g	1 g	0.5 g	0.25 g
2.60 ccm	2.34 ccm	1.35 ccm	0.86 ccm.

#### VI. Einfluss der Concentration der Jodlösung.

Je 1 g Natriumbicarbonat wurde mit 10 ccm Wasser versetzt, dann 1, 3, 6, 12 und 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und schliesslich noch so viel Wasser zugefügt, dass im ganzen immer 20 ccm Lösung resultirten. Nach einviertelstündigem Stehen wurde mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Wie in V. werden die Differenzen der Zahl der theoretisch erforderlichen ccm weniger der thatsächlich verbrauchten angegeben. Den Jodmengen entsprechen alsdann:

Jodmenge in ccm	20	12	6	3	1
	2.26	1.77	1.45	0.72	0.44.

#### VII. Einfluss der Zeit, die zur Zugabe des Thiosulfats verbraucht wird.

Je 1 g Natriumbicarbonat wurde in 10 ccm Wasser gelöst, 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zugesetzt und nach einviertelstündigem Stehen zurücktitrirt mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung. Die Zugabe der letzteren geschah in verschiedenen langen Zeiten. Die Differenzen der theoretisch erforderlichen ccm Thiosulfatlösung weniger den thatsächlich verbrauchten, waren für die einzelnen Zeiten:

Dauer d. Zugabe der Thiosulfatlsg.	33 Sec.	1 Min. 30 Sec.	3 Min. 23 Sec.
Entsprechende Werthe . . . . .	1.83 ccm	2.11 ccm.	2.72 ccm.

<sup>1)</sup> Treadwell, Lehrbuch der quant. Analyse. S. 352.

## VIII. Einfluss der Concentration der Kohlensäure.

Zu je 10 ccm Wasser wurden je 1 g Natriumbicarbonat gefügt, darauf je 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zugethan und nach einviertelstündigem Stehen mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitirt. Jedoch war bei dem einen Versuch die Luft durch Kohlensäure ausgeschlossen, bei dem anderen dagegen nicht. Die Differenzen der Zahl der theoretisch erforderlichen ccm Thiosulfatlösung weniger den thatsächlich verbrauchten sind:

Ohne Ersatz der Luft durch Kohlensäure	1.45.
Bei           »           •           »           »	0.51.

## IX. Versuch nach Rupp; Rücktitration mit arseniger Säure.

Es wurden die Bedingungen, die Rupp vorschreibt, streng innegehalten. Nur geschah die Rücktitration nicht mit Thiosulfatlösung, sondern mit  $\frac{1}{10}$ -arseniger Säure. Der gefundene Werth auf  $\frac{1}{500}$  Aequivalent umgerechnet ist: 19.30.

## Direct-titrationen.

## X. Titration ohne besondere Cautelen.

Je 20 ccm Sulfidlösung wurden nach Zusatz von 5-procentigem Natriumbicarbonat titirt. Es ergaben sich als Werthe die Zahlen:

16.49; 15.48; 15.84; 15.78; 16.34; 16.16.

Im Mittel also 16.01 statt 20.

## XI. Einfluss der Concentration des Sulfits.

Je 20 ccm einer Lösung, die ca.  $10.9 \text{ g Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{ H}_2\text{O}$  in 500 ccm enthielt, wurden mit 30, 50, 65 und 75 ccm 5-procentigem Natriumbicarbonat versetzt, sodass die Concentration der Lösung an Bicarbonat ziemlich constant blieb, während die der schwefligen Säure auf ca. die Hälfte, ein Drittel, ein Viertel und ein Fünftel zurückging. Wir erhielten für die entsprechenden Verdünnungen:

14.75; 15.12; 16.28; 14.67.

## XII. Einfluss der Concentration des Bicarbonats.

Es wurde nur an zwei extremen Bedingungen gemessen, nämlich bei gänzlicher Abwesenheit von Bicarbonat und Verwendung reiner Sulfidlösung, und andererseits bei Gegenwart eines Ueberschusses an festem Bicarbonat. Die entsprechenden Werthe sind: 18.15; 18.18.

## XIII. Einfluss der Temperatur.

Zwei Versuche wurden bei  $0^\circ$  ausgeführt. Die Lösung war ca. zehntel-normal. An Bicarbonat wurde nur die theoretisch erforderliche Menge zugefügt. Wir erhielten die Werthe: 16.25; 16.00.

XIV. Einfluss der Zeit, in der die Zugabe der Jodlösung erfolgt.

Die Lösung enthielt ca. 1.7 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm. Je 10 ccm wurden mit 10 ccm 5-procentiger Natriumbicarbonatlösung versetzt.

Zeit der Zugabe: 11 Sec. 1 Min., 10 Sec., 6 Min., 15 Sec.

Gefund. Werthe: 19.21; 17.76; 15.01.

XV. Titration unter Ausschluss des Luftsauerstoffs.

A. Durch Wasserstoff.

Die Lösung enthielt ca. 10.8 g Sulfit im Liter. Die Menge des zugegebenen Bicarbonats entsprach der theoretisch erforderlichen. Es wurden gefunden: 18.23; 19.17.

B. durch Kohlensäure.

Bei Herstellung der Lösung wurde auf das sorgfältigste jede Berührung mit der Luft vermieden. Die gefundenen Werthe sind: 18.93; 19.57.

XVI. Titration bei Gegenwart von Mannit.

A. Die Lösung, die ca. 16 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  im Liter enthielt, wurde mit grösster Sorgfalt vor der Berührung mit Luft geschützt. Alle Apparate, in denen gearbeitet wurde, wurden mit Kohlensäure gefüllt erhalten. Die Probe, ob Mannit gänzlich ohne Wirkung auf Jod sei, geschah so, dass 2 g Mannit in 10 ccm Wasser gelöst und 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zugefügt wurden. Beim Zurücktitriren mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung wurden genau wieder 10 ccm verbraucht.

Je 10 ccm der Sulfitlösung wurden mit 2 g Mannit versetzt und ca. 1 g festes Natriumbicarbonat hinzugethan. Die Werthe sind: 19.95; 19.95.

B. Die Lösung war mit nicht ausgekochtem Wasser hergestellt worden. Die Menge des angewandten Mannits betrug 2 g. Die Werthe waren: 19.26; 19.46.

C. Zwei Titrationsen, wo bei der ersten 4 pCt. Mannit, bei der zweiten 8 pCt. zugegen waren, ergaben die Werthe: 19.02; 19.26.

D. Die Abhängigkeit von der Concentration der Sulfitlösung wurde gemessen durch Verwendung einer  $\frac{1}{15}$ - und einer  $\frac{1}{5}$ -Lösung. Im übrigen wurden die Bedingungen von XVI A innegehalten. Die gefundenen Werthe waren: 19.81; 19.76.

E. Die Abhängigkeit der Werthe von der Concentration des Bicarbonats wurde ermittelt unter Verwendung einer  $\frac{1}{5}$ -Sulfitlösung. Zu je 10 ccm dieser Lösung wurden  $\frac{1}{2}$  g, 1 g und 2 g Natriumbicarbonat zugesetzt. Sonst wurden die Bedingungen von XVI A innegehalten. Als Werthe ergaben sich die Zahlen: 19.84; 19.81; 19.83.

#### Zusammenfassung.

Die gegenwärtige Untersuchung beschäftigt sich mit der Titration schwefliger Säure in Gegenwart von Natriumbicarbonat. Für dieselbe sind bisher 2 Methoden vorgeschlagen worden:

1. Diejenige der Directtitration mit Jodlösung,
2. Diejenige einer Resttitration (nach Zugabe überschüssiger Jodlösung, Rücktitration mit Thiosulfatlösung).

Durch exacte Untersuchung aller in Frage kommenden Factoren liess sich feststellen, dass die erste Methode nur deshalb keine richtigen Werthe ergibt, weil in Folge der katalytischen Wirkung der Jodionen sich die Oxydation des Sulfits durch den Luftsauerstoff zu stark geltend macht. Die zweite Methode giebt nur dann richtige Werthe, wenn obiger Fehler zufällig durch den weiteren principiellen compensirt wird, dass die Thiosulfatlösung zu alkalischer Jodlösung gegeben wird. In solchem Falle bewirkt die in den Lösungen vorhandene unterjodige Säure eine Oxydation des Natriumthiosulfats zu Schwefelsäure, wie dies vor allen Dingen Topf<sup>1)</sup> in seiner schönen Arbeit über diesen Gegenstand ausführlich dargethan hat. Eine zwar nicht bequeme, aber doch gangbare Methode ergibt sich durch Vermeidung beider Fehler, indem erstens die Resttitration möglichst umgangen (ev. lässt sich statt Thiosulfat arsenige Säure anwenden) und zweitens die Wirkung des Luftsauerstoffs durch Zusatz von Manuit zu der zu titirenden Lösung und Arbeiten in einer Kohlensäureatmosphäre möglichst ausgeschlossen wird.

63. C. Loring Jackson und F. W. Russe:  
 Ueber das Verhalten des Tetrabrom-*o* benzoquinons gegen  
 Ketone und Aldehyde.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

In einer früheren Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium haben H. C. Porter und der Eine von uns<sup>2)</sup> gezeigt, dass Tetrabrom-*o* benzoquinon,  $C_6Br_4O_2$ , sich mit Methylalkohol verbindet, wobei zwei isomere Körper der Formel  $(C_6Br_4O_2)_2, CH_3.OH$  entstehen; später stellte es sich dann heraus, dass es sich hier um eine für Alkohole allgemein gültige Reaction handelt. Da uns einige vorläufige Versuche gelehrt hatten, dass Tetrabrom-*o*-benzoquinon auch auf solche Verbindungen einwirkt, welche die Ketogruppe enthalten, so studirten wir den Verlauf derartiger Umsetzungen an fünf Ketonen und zwei Aldehyden. Das Resultat der Untersuchung entsprach jedoch nicht den gehegten Erwartungen, denn wir fanden, dass die erwähnten Stoffe sich nicht mit dem Chinon verbinden, sondern es stets in die gleichen drei Verbindungen umwandeln, von welchen zwei bereits im hiesigen Institut untersucht worden sind, und zwar der rothe Hexabrom-*o*-chinonbrenzcatechinäther,  $C_6Br_4O_2.C_6Br_2O_2$ , und sein Reductionsproduct, der Hexabrom-

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 31, 89 [1904].