

329. E. Rupp: Notiz zur Jodometrie der schwefligen Säure.

(Eingegangen am 28. April 1905.)

Die Nichtbestimmbarkeit der schwefligen Säure durch Titrieren der natriumbicarbonathaltigen SO_3'' -Lösung mit Jod sollte sich nach einer von A. Finck und mir gemachten Untersuchung dadurch beheben lassen, dass man die Directtitration durch eine Restbestimmung mit überschüssigem Jod ersetzt. Nach Untersuchungen von Ruff und W. Jeroch werden auch dabei unrichtige Resultate erhalten.

Ich möchte hierzu bemerken, dass die beiderseitigen Versuche nothwendiger Weise zu verschiedenen Ergebnissen führen mussten, da sie unter ganz verschiedenen Bedingungen angestellt worden waren. Während Ruff und Jeroch die Jodlösung zur bicarbonathaltigen Sulfitlösung geben, liessen wir umgekehrt die Sulfitlösung zur bicarbonathaltigen Jodlösung fließen. Das bedingt diesen Falles eine principielle Verschiedenheit.

Ich stehe nicht an zu erklären, dass dieses Missverständniss in Folge einer ungenauen Ausdrucksweise l. c. durch mich verschuldet ist. In der Dissertation des Hrn. Finck³⁾ lautet die Fassung: »Dementsprechend wurden 10 ccm der Sulfitlösung mit 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod und ca. 1 g Bicarbonat verschieden lange stehen gelassen.«

Auch lege ich Werth darauf eigens zu betonen, dass der Werth der Ruff'schen Arbeit hierdurch in nichts berührt wird. Es ist durch sie die Ursache enthüllt, warum die noch immer von einer Reihe von Lehrbüchern vorgeschriebene, der Bestimmung der arsenigen Säure analoge Titrationsweise falsch ist.

Die Verschiedenheit bei beiden Versuchsanordnungen entspricht derjenigen welche bei der Titration in saurer Lösung auftritt. Fließt Jodlösung zu schwefliger Säure so treten Unterwerthe auf in Folge der Nebenreaction $\text{SO}_3'' + 4 \text{J}' = \text{S} + 2 \text{J}_2$ (Volhard). Tritt Jod zu bicarbonatalkalischer Sulfitlösung, so ergeben sich Unterwerthe in Folge der durch katalytische Wirkung von Jodionen veranlassten Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs (Ruff und Jeroch). Wie nun die Schwefligsäure-Oxydation normal verläuft, wenn man die Schwefligsäurelösung in die Jodlösung giebt, so tritt auch die oxydative Nebenwirkung des Luftsauerstoffs nahezu vollkommen zurück wenn man Sulfit zu bicarbonathaltiger Jodlösung fügt. Dass dies noch vollständiger der Fall sein muss, wenn man einen Ueberschuss von Jod dauernd vorherrschen lässt, anstatt dieses in einer langsam zu Ende gehenden

1) Diese Berichte 35, 3694 [1902]. 2) Diese Berichte 38, 409 [1905].

3) Jodometrie des Phosphors und seiner Säuren.

Directtitration aufzubauchen, ergibt sich ohne weiteres. Dass bei einer solchen Resttitration eine Mässigung in den Bicarbonat- und Jod-Überschüssen von Nöthen ist, um die Einwirkung beider Agentien auf einander möglichst hinten zu halten, steht fest. Der Grad der Hypojoditbildung in Jod-bicarbonathaltigen Oxydationsgemischen ist ja ein wechselnder. So zeigt sich, dass bei solchen Bestimmungen, wo in Folge geringer Oxydationsgeschwindigkeit die Reactionsfrist reichlich bemessen werden muss, der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurückbestimmbar ist, ohne dass sich wesentlich in's Gewicht fallende Schwankungen bemerkbar machen. Offenbar wird durch die andauernd producirten Wasserstoffionen eine hinlängliche Kohlensäure-Concentration gewährleistet, um die Hypojodit-Concentration nicht über Gebühr anwachsen zu lassen; bezw. es wird solches wieder zerstört, wie auch eine durch Alkali entfärbte und mit Stärke versetzte Jodlösung sich beim Einleiten von Kohlensäure wieder bläut. So wurden z. B. bei der jodometrischen Bestimmung von phosphoriger Säure¹⁾ mit einer Reactionsdauer von ca. 2 Stunden an Jodlösung verbraucht bei directer Rücktitration 16.19—16.2 ccm, bei Titration nach vorhergegangener Säuerung 16.17 ccm. Berechnet 16.17 ccm.

Ebenso liegen die Verhältnisse bei der unterphosphorigen Säure²⁾, dem Phosphor³⁾ und der Rhodanwasserstoffsäure⁴⁾. Nichtsdestoweniger können in allen diesen Fällen die Oxydationsgemische vor der Rücktitration zwecks Zerstörung jeder Spur von Hypojodit bezw. Jodat angesäuert werden, da keiner dieser Prozesse durch Zufuhr von Wasserstoffionen reversibel wird. Für den Fall des Rhodanwasserstoffs bildet die Säuerung, wie A. Thiel⁵⁾ zeigte, noch den besonderen Vortheil der Zerstörung des die Indicatorreaction störenden Jodcyans.

Wesentlich stärker in's Gewicht fällt das Jodabsorptionsvermögen des Bicarbonats in Fällen sehr rasch sich abwickelnder Oxydationsvorgänge bezw. sehr rasch erlöschender Wasserstoffionen-Production. Abgesehen von der hier gebotenen Beschränkung in der angewandten Jod- und Bicarbonat-Menge, lässt sich namentlich durch eine reichliche Kohlensäurezufuhr — am bequemsten in Form eines 4—5-facheu Volumens von Kohlensäure-gesättigtem Wasser — die Hypojoditbildung sehr stark zurückdrücken.

I. Extremster Fall. Die Lösung selbst keine Kohlensäure entwickelnd.
 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jod + 1 g NaHCO_3 nach 10 Min. = 19.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat. —
 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod + 30 ccm H_2O + 1 g NaHCO_3 nach 10 Min. = 18.73 und 18.4 $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat. — 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod + 100 ccm Sodawasser + 1 g NaHCO_3 nach 10 Min. = 19.9 $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3691 [1902]. ²⁾ Archiv der Pharm. 240, 663.

³⁾ Archiv der Pharm. 241, 321. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 2191 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 35, 2766 [1902].

II. 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod + 1 g NaHCO_3 + 10 ccm As_2O_3 -Lösung nach 10 Min. 11 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod verbraucht. — 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod + 100 ccm Sodawasser + 1 g NaHCO_3 + 10 ccm As_2O_3 nach 10 Min. 10.75—10.8 $\frac{n}{10}$ -Jod verbraucht. — 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod + 1 g NaHCO_3 + 10 ccm As_2O_3 . Vor der Rücktitration 100 ccm Sodawasser zugesetzt = 10.77—10.8 $\frac{n}{10}$ -Jod verbraucht. Berechneter Verbrauch 10.78 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod.

III. 20—25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod + 100 ccm Sodawasser + ca. 1 g NaHCO_3 + 10 ccm Sulfit, zurücktitriert = 10.96 ccm Jod; berechnet 10.90 ccm.

» » »	»	= 12.06	»	»	»	12.10	»
» » »	»	= 11.92	»	»	»	11.98	»
» » »	»	= 11.43	»	»	»	11.49	»
» » »	»	= 12.09	»	»	»	12.22	»
» » »	»	= 15.55	»	»	»	15.59	»
» » »	»	= 16.60	»	»	»	16.65	»
» » »	»	= 14.20	»	»	»	14.28	»

Eine bestimmte Zeitfrist vor Rücktitration des Jodüberschusses war hier nicht beobachtet worden, da nach Ruff und Jeroch eine unterschiedliche Oxydationsgeschwindigkeit in saurer und alkalischer Lösung nicht besteht.

IV. Directtitration von Jod + Bicarbonat mit Sulfitlösung.

10 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod	+ 100 ccm Sodaw.	+ ca. 1 g NaHCO_3	= 6.10 ccm Sulfit;
» » »	+ » »	+ » »	= 6.15 » »
» » »	+ » »	+ » »	= 6.20 » »
berechnet 6.03.			
20 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod	+ 100 ccm Sodaw.	+ ca. 1 g NaHCO_3	= 12.15 ccm Sulfit;
» » »	+ » »	+ » »	= 12.10 » »
» » »	+ » »	+ » »	= 12.20 » »
berechnet 12.05.			
25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod	+ 100 ccm Sodaw.	+ ca. 1 g NaHCO_3	= 15.27 ccm Sulfit;
» » »	+ » »	+ » »	= 15.32 » »
berechnet 15.06.			
50 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod	+ 100 ccm Sodaw.	+ ca. 1 g NaHCO_3	= 30.35 ccm Sulfit;
berechnet 30.13.			

Erfolgt die Directtitration bei Ausschluss von Luft durch Ueberleiten von Kohlensäure, so nähern sich die Resultate noch mehr der Wirklichkeit.