

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 12.

## Jodometrische Bestimmung der Alkalien und Säuren.

Von

Max Gröger.

Die Grundlage für diese Bestimmung bildet das Verhalten der Schwefelsäure gegen ein Gemisch von Kaliumjodat und Kaliumjodid, welches in der Gleichung  $\text{KJO}_3 + 5 \text{KJ} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{J}_6$  seinen Ausdruck findet.

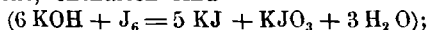
Die Lösungen der Alkalien werden zuerst mit überschüssiger Schwefelsäure, sodann mit Kaliumjodid und -jodat, die Lösungen der Säuren nur mit letzteren versetzt und in beiden Fällen das in Freiheit gesetzte Jod gemessen. Für die Ausführung der Bestimmung sind  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfatlösung,  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure und eine völlig neutrale Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat erforderlich.

Bereitung und Gehaltsbestimmung der Natriumthiosulfatlösung. Man löst ungefähr 25 g reines krystallisiertes Natriumthiosulfat in destillirtem Wasser zu 1 l auf. Den Wirkungswerth dieser Lösung kann man auf bekannte Weise durch eine gewogene Menge Jodes ermitteln; ich ziehe es jedoch vor, denselben in folgender Weise festzustellen. Man wägt etwa 0,15 g reines, trockenes Kaliumjodat genau ab, löst es in wenig Wasser auf und fügt ungefähr das sechsfache Gewicht jodsäurefreien Jodkaliums zu, setzt durch überschüssige Salzsäure das Jod in Freiheit und lässt aus einer Bürette die Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung zufließen, wobei man Stärkelösung als Indicator verwendet. Hat man für p g Kaliumjodat v cc der Thiosulfatlösung verbraucht, so ist  $\frac{1000}{35.575} \cdot \frac{p}{v} = a$  der Normalfactor derselben.

Bereitung und Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure. Man löst gegen 5 g reiner concentrirter Schwefelsäure in destillirtem Wasser zu 1 l auf. Eine gemessene Menge dieser Lösung versetzt man mit einem Überschuss der unten angegebenen neutralen Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat und misst das ausgeschiedene Jod durch die

Thiosulfatlösung. Hat man für w cc Thiosulfatlösung mit dem Normalfactor a s cc Schwefelsäure verbraucht, so ist (w. a): s = b der Normalfactor derselben.

Bereitung der Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat. Durch Auflösen von Jod in Kalilauge erhält man eine Flüssigkeit, in welcher Kaliumjodid und -jodat gerade in jenem Verhältnisse, welches der oben angeführten Zersetzungsgleichung entspricht, enthalten sind



es gelingt aber nicht auf diese Weise eine ganz neutrale Lösung zu erhalten. Trägt man nur ebensoviel Jod in die erhitzte kohlenstofffreie Kalilauge ein, als sich noch farblos auflöst, so bleibt die Flüssigkeit stark alkalisch. Gibt man einen Überschuss von Jod bis zur starken Braunfärbung und kocht andauernd, so wird die Lösung zwar neutral, enthält aber auch nach oftmaligem Eindampfen und Wiederauflösen in reinem, kohlenstofffreiem Wasser etwas Kaliumbiji-did. Im ersten Falle ist die durch Säuren ausgeschiedene Jodmenge zu klein, im zweiten zu gross. Man stellt deshalb sowohl von dem Jodkalium, als auch von dem jodsäuren Kalium völlig neutrale Lösungen her, was leicht zu erreichen ist, und mischt beide im richtigen Verhältnisse.

In luftdicht verschlossenen Fläschchen lässt sich die Mischung unverändert aufbewahren. Bei Luftzutritt färbt sie sich aber durch das durch die Einwirkung von Kohlensäure ausgeschiedene Jod allmählich gelblich und wird gleichzeitig schwach alkalisch. Es ist deshalb zweckmässiger, beide Lösungen getrennt aufzubewahren und die erforderlichen Mengen erst kurz vor dem Gebrauche zu mischen. Die Lösungen, welche bei den unten beschriebenen Versuchen Verwendung fanden, enthielten ungefähr 4 g  $\text{KJO}_3$  und 24 g KJ in je 100 cc; wenn gleiche Raumtheile beider gemischt werden, hat man eine etwa halbnormale Lösung. Der Gehalt derselben braucht nicht bestimmt zu werden.

Bestimmung der freien Alkalien. Zu je 50 cc der wässrigen Lösung<sup>1)</sup> wurde aus einer Bürette eine gemessene Menge

<sup>1)</sup> Alle zur Untersuchung verwendeten Lösungen, sowohl die der Alkalien, als auch die der Säuren waren etwas schwächer als zehntelnormal.

$\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure fließen gelassen, ungefähr 5 cc der oben beschriebenen Lösung von Kaliumjodid und -jodat (die ich im Folgenden der Kürze halber schlechtweg als Jodlösung bezeichnen will) zugesetzt und das ausgeschiedene Jod sofort aus einer zweiten Burette mit  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfat, Stärkelösung als Indicator, bis zum Verschwinden der Blaufärbung titirt. Der Unterschied zwischen dem Säure- und Thiosulfatvolum gibt die zur Absättigung des Alkalis erforderliche Menge  $\frac{1}{10}$  N.-Säure an. Die auf gewöhnliche Art ausgeführte Titration mit  $\frac{1}{10}$  N.-Säure und Lackmus oder Phenolphthalein als Indicator gibt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, dieselben Werthe.

Die Lösung von	beanspruchte cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure <sup>2)</sup>		
	jodometrisch	alkalimetrisch	
		m. Lackmus	m. Phenolphthalein
K OH	39,85	39,80	39,85
-	27,05	27,03	27,05
Na OH	42,40	42,42	42,40
-	35,35	35,30	35,30
NH <sub>3</sub>	31,55	31,50	—
-	48,20	48,25	—

Bestimmung der an Kohlensäure gebundenen Alkalien. Zunächst wurde die Einwirkung der freien Kohlensäure auf die Jodlösung untersucht. 1 l destillirtes Wasser mit Kohlensäure, welche durch Erhitzen von Natriumbicarbonat dargestellt worden, gesättigt, zeigte bei der Titration mit Barytwasser einen Kohlensäuregehalt von 1,389 g. Diese Kohlensäurelösung wurde mit 20 cc der Jodlösung durchgeschüttelt und von Zeit zu Zeit 50 cc davon mit Thiosulfat bis zum Verschwinden der Jodstärkfärbung titirt. Diese beanspruchten:

sofort nach dem Mischen	0,18 cc $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlös.	
nach 5 Minuten	0,24 -	-
- 10 -	0,27 -	-
- 15 -	0,30 -	-
- 30 -	0,54 -	-
- 60 -	0,72 -	-
- 2 Stunden	0,90 -	-
- 3 -	0,96 -	-
- 24 -	1,68 -	-
- 48 -	1,86 -	-
- 72 -	1,92 -	-
- 120 -	1,92 -	-

Die Kohlensäure wirkt also auf die Jodlösung zersetzend ein, anfänglich rasch, dann immer langsamer und langsamer, bis nach 3 Tagen die Jodausscheidung gänzlich aufhört. Die Zersetzung ist eine sehr unvollständige, denn nach der Gleichung

<sup>2)</sup> Die verwendeten Maassflüssigkeiten waren nicht genau zehntelnormal; die in den Tabellen enthaltenen Werthe sind mit Hilfe der bekannten Normalfactoren berechnet.



müssten 50 cc dieser Kohlensäurelösung 31,58 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfatlösung verbrauchen. Dass sich hierbei Kaliumcarbonat bildet, geht aus der alkalischen Reaction, welche die Flüssigkeit nach dem Verdampfen des Jodes annimmt, hervor.

Versetzt man die Lösung eines Alkalicarbonates in der Kälte mit einem Überschuss von  $\frac{1}{10}$  N.-Säure, fügt Jodlösung zu und titirt mit  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfat, Stärke als Indicator, sofort zurück, so wird die dunkelblaue Lösung rasch heller, bleibt dann einen Augenblick farblos, bläut aber schnell wieder nach. Setzt man immer wieder tropfenweise Thiosulfatlösung zu bis zur Entfärbung, so dauert diese Nachbläuung über eine Stunde an. Liest man an der Burette jenes Thiosulfatvolum ab, welches gerade hinreichte, die Flüssigkeit einige Sekunden farblos zu erhalten, so erlangt man für die zur Absättigung des Alkalicarbonates erforderliche Menge  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure Werthe, welche von den auf gebräuchliche Art ermittelten wenig abweichen.

Je 50 cc der Alkalicarbonatlösung wurden in der Kälte zuerst mit 50 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure, dann mit 5 cc der Jodlösung versetzt und mit Thiosulfat sofort bis zur Entfärbung titirt, das Thiosulfatvolum abgelesen, nach 30 Minuten wieder bis zur Entfärbung titirt und ein zweitesmal abgelesen.

Zum Vergleiche wurden je 50 cc mit 50 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure bis zur Austreibung der Kohlensäure gekocht und der Säureüberschuss durch kohlensäurefreie  $\frac{1}{10}$  N.-Kalilauge zurückgemessen.

Die Lösung von	beanspruchte cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure			
	jodometrisch	alkalimetrisch		
	sofort	nach 30 Minuten	mit Phenolphthalein	mit Lackmus
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43,82	43,65	43,91	43,90
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28,06	27,80	28,15	28,15
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,54	29,49	—	29,56
KHCO <sub>3</sub>	48,08	47,58	48,15	48,17
NaHCO <sub>3</sub>	46,87	46,35	46,93	46,99
(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	32,90	32,46	—	33,00

Der Einfluss der Kohlensäure ist aus der Tabelle deutlich ersichtlich. Die bei sofortigem Zurücktitriren des ausgeschiedenen Jodes durch Thiosulfat erhaltenen Werthe sind nur unbedeutend, aber die nach 30 Minuten erhaltenen, namentlich bei den Bicarbonaten, beträchtlich kleiner, als die richtigen.

Treibt man nach Zusatz des Säureüberschusses die Kohlensäure durch Kochen aus, setzt erst nach vollständigem Erkalten die Jodlösung zu und titirt mit Thiosulfat

zurück, so erhält man völlig übereinstimmende Ergebnisse.

Auf diese Weise wurden in je zwei Versuchen verbraucht für die Lösung von

$K_2CO_3$	43,90 u. 43,88 cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure
$Na_2CO_3$	28,14 - 28,15 - -
$(NH_4)_2CO_3$	29,54 - 29,57 - -
$KHCO_3$	48,17 - 48,18 - -
$NaHCO_3$	46,98 - 46,95 - -
$(NH_4)HCO_3$	32,98 - 32,98 - -

Daraus geht hervor, dass es zwar möglich und bequemer ist, die Carbonate der Alkalien in der Kälte jodometrisch zu bestimmen, dass aber zur Erzielung genauerer Zahlen das Wegkochen der Kohlensäure anzurathen ist.

Bestimmung der an Schwefelwasserstoff gebundenen Alkalien. Schwefelwasserstoff wird durch die Jodlösung nach der Gleichung

$KJO_3 + 5KJ + 3H_2S = 6KJ + 3H_2O + S_8$  vollständig zersetzt. Versetzt man daher die Sulfide oder Hydrosulfide der Alkalimetalle mit einem Überschuss von  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure und fügt einen zur vollständigen Zerstörung des Schwefelwasserstoffs hinreichenden Überschuss der Jodlösung zu, so lässt sich das durch die Säure ausgeschiedene Jod wieder durch Thiosulfat messen: allein der Schwefel, welcher sich in weichem Zustande ausscheidet, beeinträchtigt die Schärfe der Einstellung dadurch, dass er Jodstärke einschliesst. Die Flüssigkeit ist noch schmutziggelb gefärbt, wenn schon ein kleiner Überschuss von Thiosulfat vorhanden: die verbrauchte Säuremenge erscheint zu klein. Titirungen abgemessener Mengen Kali- und Natronlauge zuerst für sich, dann nach Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas erweisen dies:

50 cc Lösung von	beanspruchten cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure	
	direct	n. Sättigung mit $H_2S$
KOH	30,04	29,36
-	42,30	41,90
Na OH	27,59	27,03
-	44,25	43,85

Treibt man aber nach Zusatz des Säureüberschusses den Schwefelwasserstoff durch Kochen aus, setzt nach dem Erkalten erst die Jodlösung zu und titirt mit Thiosulfat zurück, so erhält man übereinstimmende Zahlen. Zum Vergleiche wurden wieder je 50 cc der Alkalisulfidlösungen mit 50 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure versetzt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben und der Säureüberschuss durch kohlensäurefreie  $\frac{1}{10}$  N.-Kalilauge (mit Lackmus oder Phenolphthalein als Indicator) gemessen.

Die Lösung von	beanspruchte cc $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure		
	jodometrisch	alkalimetrisch mit Lackmus	mit Phenolphthalein
$K_2S$	25,75	25,70	—
$Na_2S$	32,04	32,06	32,04
$(NH_4)_2S$	39,82	39,79	—
KHS	48,31	—	48,25
NaHS	19,57	—	19,60
$(NH_4)HS$	45,55	45,55	—
$K_2S_5$	28,20	28,06	—
$Na_2S_5$	32,18	32,15	32,18
$(NH_4)_2S_5$	17,05	17,00	—

Der Schwefelniederschlag, welcher sich bei der Zersetzung der Polysulfide durch Säuren ausscheidet, ist wegen seiner feinpulverigen Beschaffenheit nicht hinderlich.

Handelt es sich also um genaue Bestimmung, so wird bei Anwesenheit grösserer Mengen von Sulfiden der Schwefelwasserstoff jedenfalls durch Kochen zu vertreiben sein; enthält aber das Alkali nur eine kleine Menge Sulfid, oder gleichzeitig Sulfid und Carbonat (wie z. B. das käufliche rohe Ätznatron), so kann man in der Kälte titriren. Das Verschwinden der blauen Jodstärke ist stets scharf zu erkennen, auch in ziemlich dunkelgefärbten Flüssigkeiten (wie z. B. der Holzaschenlauge, der Seifenunterlauge, dem Ammoniak der Gasfabriken u. s. w.), was von dem Farbumschlag des Lackmus oder des Methylorange, besonders wenn man mit Zehntelnormallösungen arbeitet, nicht behauptet werden kann. So sehr das Methylorange als Indicator wegen der bequemen Ausführung der Titration von vielen Chemikern in letzterer Zeit gerühmt wird, so kann ich mich, wenn nur einigermaassen gelb oder bräunlich gefärbte Lösungen zur Titrirung vorliegen, des Gefühls einer gewissen Unsicherheit über den Punkt, bei welchem die gelbe Farbe in Roth umschlägt, oder umgekehrt, nicht erwehren; gebe aber gern zu, dass diese Unsicherheit vielleicht nur eine subjective ist.

Bestimmung der Säuren. Je 50 cc der Lösung der Säuren wurden in 10 cc der Jodlösung einfließen gelassen und das ausgeschiedene Jod sofort durch Thiosulfat gemessen und zum Vergleiche dieselbe Menge mit  $\frac{1}{10}$  N.-Kalilauge, Lackmus als Indicator, titirt.

Die Lösung von	beanspruchte cc	
	$\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat	$\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
$H_2SO_4$	41,90	41,80
-	17,55	17,55
HCl	28,14	28,20
-	35,70	35,70
$HNO_3$	42,87	42,92
-	15,05	15,10

Durch organische Säuren erfolgt in der Kälte die Ausscheidung des Jodes allmählich. Es erforderten 50 cc der Lösung von

	Oxal- säure	Wein- säure	Essig- säure	
nach 5 Minuten	36,47	33,50	24,65	cc $\frac{1}{10}$ N.-Thio- sulfat zur Ab- sättigung d. frei- gewordenen Jo- des.
- 10 -	37,20	34,20	27,35	
- 15 -	37,50	34,55	28,35	
- 20 -	37,60	34,75	29,40	
- 25 -	37,75	34,85	30,00	
- 30 -	37,80	34,95	30,55	
- 60 -	38,00	35,20	32,57	
- 2 Stunden	38,05	35,40	34,20	
- 3 -	38,09	35,48	35,12	
- 24 -	38,25	35,70	38,55	
und	38,32	35,94	40,30	cc $\frac{1}{10}$ N.-Kali- lauge zur Neu- tralisation.

Je verdünnter also die Säure wird, desto langsamer scheidet sich das Jod aus; bei Essigsäure ist die Umsetzung nach 24 Stunden noch immer unvollständig.

Zur Bestimmung der organischen Säuren ist die jodometrische Methode in der oben beschriebenen Form deshalb unzuweckmässig; aber da die Jodausscheidung durch Erwärmen sehr beschleunigt wird, so ist die Möglichkeit vorhanden, durch Abtreiben, Wiederabsorption und Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jodes den Säuregehalt

solcher dunkelgefärbter Flüssigkeiten (Rothwein, Bier, Gerbebrühen u. s. w.), bei welchen die gebräuchlichen Indicatoren gänzlich versagen, mit genügender Genauigkeit ermitteln zu können — eine Methode, mit deren Ausarbeitung ich noch beschäftigt bin.

Deutsche Staatsgewerbeschule Brünn. 30. Mai 1890.

## Continuirlich wirkender Montejus ohne Luftverlust.

Von

Dr. A. Simon (Paris).

In den, in der chemischen Grossindustrie zur Verwendung kommenden „Montejus“ hat man bis jetzt ein Hauptaugenmerk auf deren Selbstthätigkeit gerichtet.

Die von Laurent und Kestner (vgl. d. Z. 1889, 664) gebauten erfüllen diese Bedingung recht gut, allein die comprimirt Luft, welche hierzu erforderlich ist, wird nicht genügend ausgenutzt, und soll diesem Übelstand durch die in beiliegender Skizze veranschaulichte Anordnung, abgeholfen werden. In dem

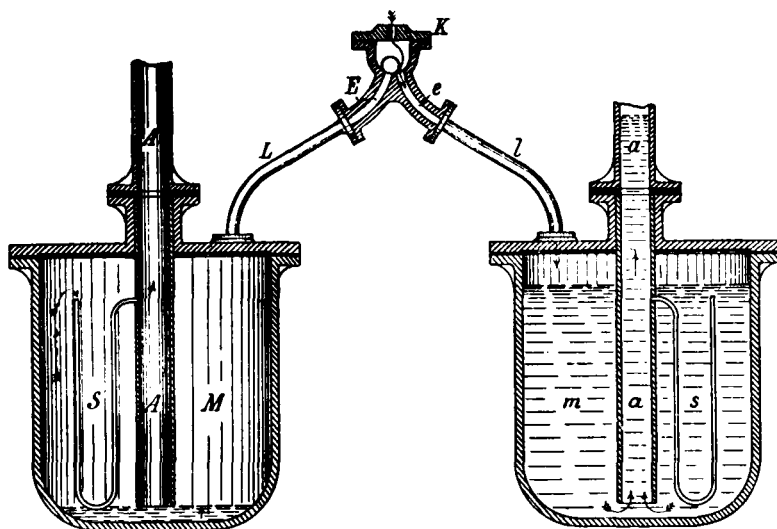


Fig. 146.

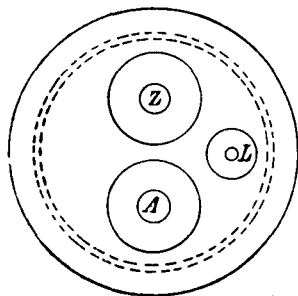


Fig. 147.

Montejus von Laurent sowohl, als in dem von Kestner strömt die comprimirt Luft während des Füllens des Montejus ohne Arbeitsleistung durch den Apparat. Um eine bessere Ausnutzung der Luft zu erzielen, werden zwei Montejus, welche abwechselnd arbeiten, durch ein selbstthätiges Klappen- oder Kugelventil, wie solche in den Pulso- metern zur Verwendung gelangen, vereinigt. In den beigegeführten Fig. 146 u. 147 sind zwei