

Verfasser erwähnt nicht die Ferrisalze) unter diesen Bedingungen eine vollständige.

C. Meineke (d. Z. 1888, 4) hat untersucht, was wir oben erwähnen in Betreff des Manganniederschlags und festgestellt, dass selbst dann, wenn das Mangansulfür wasserfrei und grün geworden ist, einige Zehntel Milligr. noch in Lösung bleiben.

Wir erwähnen schliesslich eine neuere Schrift von Dr. Ad. Lecrenier (Chemzg. 1889, No. 27 u. 28) über die Auflöslichkeit des Schwefelnickels im Schwefelammonium. Gestützt auf diese Arbeit, wonach die Auflöslichkeit des Schwefelnickels dem Schwefelüberschusse des Reagens zu verdanken wäre, erschien es uns interessant zu untersuchen, was wir für wahrscheinlich hielten, ob sich dieselbe Erscheinung nicht mit den Natrium- bez. Kaliumpolysulfiden erzielen liesse, welch letztere weniger veränderlich als Schwefelammonium sind, und dann ferner auch zu sehen, ob die anderen Metalle dieser Gruppe und namentlich Kobalt, dem Nickel so verwandt, das Eisen und sogar Zink und Mangan, sich nicht gleich dem Nickel verhalten würden.

Aus etlichen Versuchen, die wir unternommen haben, geht hervor, dass unsere Voraussetzungen wenigstens zum Theil zutreffend waren; die Nickel-, Kobalt- und Eisensalze, mit einem Überschusse von Natriumpolysulfid behandelt, erzeugen alle drei äusserst dunkle aber dennoch klare Flüssigkeiten, welche vollständig durch das beste Filtrerpapier gehen, also, scheinbar wenigstens, aufgelöstes Schwefelmetall enthalten, wie es beim Nickel mit Schwefelammonium der Fall ist.

Mit Nickel erscheint die Auflösung schwärzlich-braun, gerade so wie mit Schwefelammonium. Mit den Kobaltsalzen ist die Färbung etwas verschieden, schmutzig violettbraun.

Mit Eisen endlich geht die Auflösung von einer dunkelbraunen unbeschreiblichen Färbung allmählich in lebhaftes Grün über, an die Färbungen der Auflösungen des Chromsulfats oder des Kaliummanganats erinnernd. Diese Färbung wurde schon früher beobachtet und der eine von uns³⁾ deutete schon auf diese äusserst empfindliche Reaction für Eisensalze hin.

Die Zink- und Mangansalze erzeugen keine besondere Färbung; die Schwefelverbindungen dieser beiden Metalle erscheinen unlöslich in Natriumpolysulfid; dieselben sind doch mindestens weit weniger löslich als

diejenigen der Metalle, welche schwarzen Sulfide entsprechen.

Da wir genötigt sind, die nähere Untersuchung dieser Erscheinungen auf einige Monate verschieben zu müssen, veröffentlichen wir vorläufig diese Resultate, in der Hoffnung, dass man uns weitere Arbeiten in dieser Richtung überlassen wird.

6. Mittheilung aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität München.

Newe Methoden der quantitativen Analyse.

Von

Anton Baumann.

In der letzten Mittheilung habe ich das Verhalten der Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd kurz besprochen und einige exacte und äusserst einfache Methoden der quantitativen Analyse angegeben, welche auf die Reactionsfähigkeit beider Substanzen sich gründen. Eine grosse Anzahl von Versuchen sind inzwischen im hiesigen Laboratorium angestellt worden, um die gleiche Reaction zur quantitativen Analyse verschiedener Metalle und gewisser organischer Körper zu verwerthen.

Indem ich den Bericht über diese Arbeiten der nächsten Mittheilung vor behalte, möchte ich zur Aufstellung neuer analytischer Methoden auf das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Jod hinweisen, welches in gleicher Weise wie die Reaction gegen Chromsäure für die quantitative Analyse von grosser Bedeutung zu werden verspricht.

In der Litteratur sind über diesen Gegenstand nur sehr spärliche Angaben aufzufinden. Ich war deshalb hinsichtlich der Begründung der in der Folge beschriebenen Methoden grösstentheils auf eigene Versuche angewiesen und ich werde die Resultate derselben hier so weit mittheilen, als es zum Verständniss und zur richtigen Ausführung der Analysen nothwendig erscheint.

Bekannt ist bereits, dass beim Zusammentreffen von Wasserstoffsuperoxyd mit Jod in wässriger und saurer Lösung sich Wasserstoff entwickelt. Man pflegt anzunehmen, dass diese Reaction nach der Gleichung verlaufe: $J_2 + H_2 O_2 = O_2 + JH$, und man könnte demgemäß erwarten, dass beim Behandeln einer wässrigen Jodlösung mit Wasserstoff-

³⁾ L. L. de Koninck: Exercices d'analyse chimique qualitative 1885 S. 47.

superoxyd auf 126,54 Th. Jod 15,96 Th. Sauerstoff entwickelt würden.

Ein einfacher Versuch belehrt uns aber, dass der thatsächliche Vorgang der angegebenen Gleichung durchaus nicht entspricht.

Als 0,1 g Jod mit 50 cc käuflichem (etwa 2,5 proc.) Wasserstoffsperoxyd übergossen und die Flüssigkeit unter Umschütteln gelinde erwärmt wurde, entwickelten sich 600 cc Sauerstoff, während nach obiger Gleichung nur ungefähr 9 cc (genau 8,8 bei 0° und 760 mm) hätten frei werden sollen. Die Flüssigkeit im Entwicklungskolben hatte gegen Schluss der Operation eine braune Färbung angenommen; sie wurde aber auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd wieder hell-gelb und die Sauerstoffentwicklung stellte sich sogleich wieder ein.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass Jod in Wasser, ähnlich wie Mangandioxyd in Wasser und Kaliumdichromat in neutraler Lösung, eine grosse Menge Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen vermag, ohne selbst eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Man kann den Vorgang als eine „katalytische“ Reaction auffassen. Wahrscheinlicher ist es jedoch, mit Hinblick auf die erwähnte Farbenänderung in der jodhaltigen Flüssigkeit, dass zwei chemische Vorgänge sich gegenseitig ablösen: zunächst wird aus dem Jod im Sinne obiger Gleichung Jodwasserstoffsäure und Sauerstoff gebildet; die Jodwasserstoffsäure zersetzt sich aber mit dem überschüssigen Superoxyd sofort unter Abscheidung von Jod, welches dann die Sauerstoffentwicklung von Neuem einleitet. Eine Verwerthung dieses Vorgangs für die Bestimmung des Jods oder für die Analyse des Wasserstoffsperoxyds erscheint ausgeschlossen.

Ganz anders verhält sich das Jod in alkalischer Lösung gegen Wasserstoffsperoxyd.

Trägt man Jod in kalte concentrirte Kalii- oder Natronlauge ein, so entsteht nach der gewöhnlichen Annahme jodsaurer Kalium, während bekanntlich durch Chlor und Brom unter gleichen Verhältnissen die unterchlorigsauren bez. unterbromigsauren Salze gebildet werden. Indess hat Schönbein¹⁾ schon vor längerer Zeit behauptet, dass bei Einwirkung von wässriger Jodlösung auf concentrirte Kalilauge, analog wie durch die beiden anderen Halogene, unterjodige Säure entsteht, indem er beobachtete, dass die beim Vermischen entstandene Flüssigkeit ein gelbes Aussehen und safranartigen Geruch besitzt,

Indigolösung entfärbt und in Stärkelösung eine blaue Färbung hervorruft — lauter Eigenschaften, die der Jodsäure und ihren Salzen nicht zukommen. Die Anschauung Schönbein's erhielt später noch eine Stütze durch die Beobachtung von Berthelot²⁾, dass beim Eintragen von Jod in verdünnte Kalilauge eine Temperaturerniedrigung eintritt, während die Bildung von Jodsäure eine Erhöhung der Temperatur hervorrufen müsste.

In dem Wasserstoffsperoxyd besitzen wir ein Mittel, um Schönbein's Annahme von der Existenz einer unterjodigen Säure mit ausreichender Sicherheit zu beweisen.

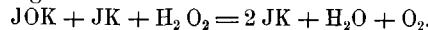
Die unterchlorigsauren Salze werden ebenso wie die Hypobromite mit Wasserstoffsperoxyd unter Sauerstoffabscheidung zersetzt, und G. Lunge hat auf diese Reaction eine gasvolumetrische Analyse des Chlorkalks gegründet, die nach den eingehenden Prüfungen im hiesigen Laboratorium ebenso einfach als genau ist. Die chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salze aber werden durch das Superoxyd nicht reducirt.

Übergiesst man eine Lösung von Jod in Kalilauge kurz nach der Einwirkung beider Körper mit Wasserstoffsperoxyd, so entsteht lebhaftes Aufbrausen durch den sich entwickelnden Sauerstoff und die vorher gelb gefärbte Flüssigkeit wird plötzlich farblos. Hieraus geht hervor, dass in der Lösung kein jodsaurer Kalium, sondern unterjodiges saures Salz sich befand, welches analog den unterchlorigsauren Salzen Sauerstoff entwickelt.

Es reagirt also Jod ganz analog dem Chlor auf Kalilauge nach folgender Gleichung:



und die Zersetzung der entstehenden Verbindungen verläuft ebenfalls analog der Zersetzung des Chlorkalks:



Nach der Theorie würden demgemäss wie in der wässrigen Lösung so auch in der alkalischen auf 2 At. Jod 2 At. Sauerstoff entwickelt.

Verfolgt man nun den Vorgang mit quantitativen Versuchen, indem man eine alkalische Jodlösung von bekanntem Gehalt mit Wasserstoffsperoxyd schüttelt, so ist wohl die Reaction in kurzer Zeit vollendet und überschüssiges Wasserstoffsperoxyd ruft keine weitere Gasentwicklung hervor; aber wie mit wässriger Jodlösung eine viel zu grosse Gasmenge entwickelt wurde, so zeigte sich jetzt die gemessene Quantität Sauerstoff stets geringer, als es die Theorie verlangt.

¹⁾ J. pr. Ch. 84, 385.

²⁾ Ber. deutsch. G. 1877, 900.

Bei der Ausführung genauer quantitativer Versuche ist es stets nöthig, das Entwicklungsgefäß vor der Analyse in Wasser von Zimmertemperatur einzustellen und etwa 10 Minuten darin zu belassen, um die Temperaturerhöhung wieder auszugleichen, welche durch Berührung des Glases mit der Hand während des Aufsetzens des Stopfens entstanden war. Es liegt demgemäß die Vermuthung nahe, dass während dieser kurzen Zeit bereits ein Theil des unterjodigsauren Kaliums in jodsaurer Salz übergeht und sich hierdurch der Bestimmung entzieht. Denn nach Berthelot beginnt die Bildung der Jodsäure in der alkalischen Jodlösung bei ruhigem Stehen in der Kälte schon nach einer Minute, und auch Schönbein gibt an, dass das unterjodigsaurer Kalium schon in der Kälte sich unter Entfärbung der Flüssigkeit allmählich oxydiert.

Um die Zeit der Einwirkung der Kalilauge auf das Jod möglichst zu verkürzen, wurde nun der quantitative Versuch in der Weise angestellt, dass stark alkalisches Wasserstoffsuperoxyd mit neutraler Jodlösung von bekanntem Gehalt vermischt und geschüttelt wurde. Die Messung des entwickelten Gasvolumens ergab, dass auf 126,54 Th. Jod genau 15,96 Th. Sauerstoff frei werden, wie es die oben angegebenen Gleichungen verlangen.

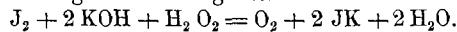
Hiermit war die Grundlage für die Bestimmung des freien Jods gefunden, und es erübrigte nur noch, die Bedingungen etwas näher zu beschreiben, unter denen genaue Resultate erzielt werden.

IV. Bestimmung des freien Jods.
Titerstellung einer Jodlösung ohne Wage und ohne unterschwefligsaures Natron.

Man findet in den Lehrbüchern die Anschauung vertreten, dass Jod mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zunächst jodsaurer Kalium bilde und dass dieses erst mit dem Superoxyd unter Sauerstoffentwicklung in Reaction trete.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen muss jedoch diese Ansicht als unrichtig bezeichnet werden, schon aus dem Grunde, weil jodsaurer Salze in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd nicht reducirt werden.

Der chemische Vorgang, auf welchen sich die folgenden Methoden gründen, beruht vielmehr auf vollkommener Überführung des Jods in unterjodigsaurer Salz mit nachheriger Zersetzung und kann zweckmäßig in folgende Gleichung zusammengefasst werden



Bei Ausführung der Analysen werden die Gasvolumina über Wasser abgelesen, und

hinsichtlich der Gleichhaltung der Temperatur während des Versuchs gelten die Bedingungen, welche in der letzten Mittheilung (S. 137 d. Z.) entwickelt worden sind.

In den weiteren Raum des Entwicklungsgefäßes bringt man die betreffende Lösung des Jods in Jodkalium, deren Volum 40 bis 50 cc betragen soll. In den eingeschmolzenen Glaszyylinder lässt man zunächst 5 cc Wasserstoffsuperoxyd mit einem Gehalt von etwa 2 Proc. $H_2 O_2$ einfliessen und hierauf 10 cc einer Kaliumhydratlösung, welche durch Auflösen von 1 Th. Kaliumhydrat in 2 Th. Wasser bereitet wurde. Eine ausreichende Vermischung der Zersetzungslösigkeit bewirkt sich von selbst, indem die schwere Kalilösung auf das wässrige Superoxyd gegossen wird.

Man reibt nun den Kautschukstopfen fest in das Entwicklungsgefäß ein und bringt das Gefäß 10 bis 15 Minuten lang in Wasser von Zimmertemperatur, von derselben Temperatur, welche das Wasser im Gasmessapparat besitzt. Nach Ausgleichung der Temperatur und nach Einsetzen des Glassahns über dem Entwicklungsgefäß lässt man Wasser aus der Messbürette abfließen, fasst das Entwicklungsgefäß am obersten Rand in der Nähe des Stopfens und, ohne die Wandungen desselben mit der Hand zu berühren, versetzt man die Flüssigkeit in drehende Bewegung mit der Vorsicht, dass aus dem Glaszyllenderchen von der Zersetzungslösigkeit Nichts verschüttet wird.

Wenn sich die Jodlösung in rascher Bewegung befindet, mischt man plötzlich die beiden Flüssigkeiten, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen und schüttelt nun kräftig, so lange als noch eine Gasvermehrung an der Bürette sich wahrnehmen lässt. Die grösste Menge des Sauerstoffs entwickelt sich sofort in den ersten Secunden, und fährt man noch eine Minute mit dem Schütteln fort, so ist die Zersetzung vollständig beendet.

Hat man während des Schüttelns eine Berührung der Hand mit den Wandungen des Entwicklungsgefäßes vermieden, was leicht zu bewerkstelligen ist, so kann das Gasvolum bereits nach 5 Minuten abgelesen werden, weil die Reaction selbst mit ganz unbedeutender Temperaturveränderung vor sich geht. Länger als 30 bis 40 Minuten mit der Ablesung zu warten, ist nicht ratsam, da sich während dieser Zeit nicht allein die Temperatur des Wassers in den Kühlgefäßen ändern kann, sondern auch öfters eine schwache Sauerstoffentwicklung sich bemerkbar macht, die durch eine allmähliche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in der alkalischen Lösung hervorgerufen wird.

Wenn man es unterlässt, die Jodlösung vor der Zersetzung in die lebhaft kreisende Bewegung zu versetzen, so muss man, obgleich die Resultate bei langsamer Vermischung und bei Anwendung stark verdünnter Jodlösungen zuweilen genau ausfallen, doch einen Verlust an Sauerstoff bis zu 0,8 cc oder 1 mg gewärtigen. Ebenso tritt öfters Verlust ein, wenn das Jod in einer geringeren Menge Flüssigkeit gelöst ist, als die Vorschrift verlangt. Wer die Kalilauge viel verdünnter anwendet, als angegeben wurde, erhält zu hohe Resultate, indem das Wasserstoffsperoxyd eine Zersetzung der gebildeten Jodmetalle unter Sauerstoffentwicklung einleitet, wie dies zuerst von Schöne (Annal. Chem. 195, 228) beobachtet worden ist.

Das abgelesene Gasvolum wird mittels meiner „Tafeln zur Gasometrie“ durch eine Multiplication auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt und das erhaltene Product mit 11,33 multiplicirt. Man erhält so das Gewicht des Jods in Milligramm; denn 1 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck = 11,33 mg Jod ($J = 126,54$).

Die genaue Befolgung der gegebenen einfachen Vorschrift führt zu vollkommen exakten Resultaten, wie die nachstehenden Zahlen beweisen.

No.	angewendete Menge Jod g	Temperatur °	Barometer (reduz.) mm	entwickeltes Gasvolum cc	Sauerstoff		Jod gefunden	
					ge- funden mg	be- rechnet mg	g	Proc.
1	0,0568	14	732	5,5	7,08	7,16	0,0563	99,1
2	0,0568	14	732	5,6	7,21	7,16	0,0574	101,0
3	0,1136	14	732	11,1	14,28	14,32	0,1135	99,91
4	0,1704	14	732	16,7	21,51	21,48	0,1705	100,08
5	0,2511	16	727	25,0	31,67	31,66	0,2511	100,00
6	0,2511	11	723	24,6	31,71	31,66	0,2514	100,1
7	0,2511	12	724	24,6	31,69	31,66	0,2512	100,0
8	0,3410	15	732	33,6	43,07	43,01	0,3415	100,15
9	0,5022	11	724	49,1	63,38	63,32	0,5025	100,05
10	0,7308	15	732	71,8	92,07	92,17	0,7300	99,87
11	0,7308	15	732	71,9	92,17	92,17	0,7308	100,00
12	0,9135	13	730	89,3	115,2	115,21	0,9134	99,99

Titerstellung der Jodlösungen. Die vorstehenden Zahlen bilden nur einen kleinen Theil der Analysen, die ich mit demselben Erfolg der fast absoluten Übereinstimmung mit den theoretischen Werthen ausgeführt habe. Ich glaube jedoch, sie werden hinreichen, um zu beweisen, dass freies Jod auf gasvolumetrischem Weg ebenso genau bestimmt werden kann, als durch Titiren mit Stärke und einer Lösung von unterschweifigsaurer Natrium. Die gasvolumetrische Bestimmung bedarf aber keiner Wage, sei es

zur Abwägung des Jods oder des unterschweifigsauren Natriums, sie bedarf keiner Stärkelösung, keiner besonderen Vorsicht, wie sie beim Titiren zur Beobachtung der Endreaction erforderlich ist, sie ist von Jermann ohne besondere Vorkenntnisse leicht auszuführen und erfordert nicht länger Arbeit als 2 bis 3 Minuten. Denn die Zeit, welche zum Ausgleich der Temperatur nötig ist, kann beliebig verwendet werden.

Um in einer Jodlösung, welche ungefähr die Stärke einer $\frac{1}{10}$ Normalösung besitzt, den Titer zu bestimmen, bringt man, genau abgemessen, 40 oder 50 cc in den äusseren Raum des Gasentwicklungsgefäßes, in das Glascylinderchen die Zersetzungslösigkeit und schüttelt nach Temperaturausgleich unter den oben angeführten Maassregeln.

Von verdünnteren Jodlösungen wendet man 60 bis 80 cc zur Titerstellung an.

Es ist bequem, bei Titiren mit Jod den Titer auf Wasserstoff zu berechnen, und man benutzt zu diesem Zweck die Tabelle, welche in der nächsten Mittheilung aufgeführt ist. Da bei der gasvolumetrischen Jodbestimmung $1 J = 1 O = 1 H$, so braucht man das entwickelte Gasvolum nach Berechnung auf 1 cc Jodlösung nur mit dem Factor der Tabelle zu multipliciren, um sofort den Titer, auf Wasserstoff berechnet, zu erfahren. Um dann den Titer auf Jod, auf Schweifigsäure, Blausäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. umzurechnen, hat man nur nötig, die gefundene Zahl mit dem betreffenden Atomgewicht bez. Äquivalentgewicht zu multipliciren.

Beispiel: 50 cc $\frac{1}{10}$ Normalösung von Jod in Jodkalium lieferten bei 15° und 730 mm Barometerstand 62,4 cc Sauerstoff; mithin würde 1 cc unter denselben Bedingungen 1,248 cc entwickelt haben. $1,248 \times 0,08010 = 0,099965$ Wasserstoff.

Statt 0,1 mg entspricht demgemäß

1 cc dieser Jodlösung 0,099965 mg Wasserstoff oder $0,099965 \times 16,99$ mg Schweifelwasserstoff - $0,099965 \times 31,95$ - Schweifige Säure (SO_3) - $0,099965 \times 12,99$ - Cyan (CN) - $0,099965 \times 95,88$ - Unterschweifige Säure ($S_2 O_2$) - $0,099965 \times 49,42$ - Arsenige Säure ($As_2 O_3$) - $0,099965 \times 126,54$ - Jod.

V. Bestimmung des gebundenen Jods und der Jodsäure. Gasvolumetrische Jodométrie.

Mit der Möglichkeit, das freie Jod genau auf gasvolumetrischem Weg zu bestimmen, ist zugleich die genaue Bestimmung des Jods in gebundenem Zustand in Jodiden und Jodataen gegeben. Denn es ist leicht, das Jod in freiem Zustande aus seinen Verbindungen auszuscheiden.

Zur Bestimmung des Jods in Jodmetallen (Jodiden) destillirt man nach dem Vorgang

von F. Mohr die Probe mit saurem schwefelsauren Eisenoxyd, fängt das entweichende Jod in Jodkaliumlösung auf und schüttelt das Destillat mit dem alkalischen Wasserstoffsuperoxyd in der angegebenen Weise. Hierbei verfährt man am besten in der Art, dass man das Destillat auf ein bestimmtes Volum (100 cc) auffüllt und die Bestimmung in einem Theil (50 cc) vornimmt, um mit dem Rest noch eine Controlanalyse ausführen zu können.

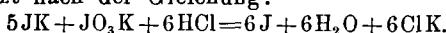
Um die Jodsäure zu bestimmen, setzt man zu der Flüssigkeit, welche die Jodate enthält, Jodkalium und hierauf einen geringen Überschuss von Schwefelsäure oder Salzsäure und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach der gasvolumetrischen Methode.

Wie die Jodsäure, so lassen sich auch andere Stoffe, welche aus Jodkalium Jod abscheiden, ohne Anwendung von unterschwefligsaurem Natrium in weit einfacherer und kürzerer Zeit als durch Titriren gasvolumetrisch bestimmen. Indess ist zu bemerken, dass hierbei oft besondere Vorsichtsmaassregeln nötig werden, die durch grössere Versuchsreihen demnächst von mir und Herrn Ch. Kestler festgestellt werden sollen. So kann das Eisenoxyd nicht ohne Weiteres nach Abscheidung des Jods aus Jodkalium mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt werden, weil aus der alkalischen Zersetzungslösigkeit Eisenoxydhydrat ausfällt, welches nun das Wasserstoffsuperoxyd unter Abscheidung von Sauerstoff zersetzt. Und ähnlich wie gegen Eisen verhält sich das Superoxyd bei Gegenwart von Kupfer und andern Metallen.

Der Bericht über die Resultate unserer Arbeiten wird in dieser Zeitschrift veröffentlicht; doch soll von den vielen denkbaren Analysen, die künftig gasometrisch statt titrimetrisch auszuführen sind, schon jetzt eine Methode mitgetheilt werden, deren Vorzüglichkeit ich bereits erprobt habe und die, wie ich glaube, der analytischen Praxis eine erhebliche Erleichterung gewähren wird.

VI. Acidimetrie ohne Normallaugen. Titerstellung der Säuren ohne Wage und ohne titrierte Flüssigkeiten.

Schon im Jahr 1873 hat F. Mohr die Angabe gemacht, dass man freie Säuren durch *Jodkalium und jodsaures Kalium* bestimmen könne, da auch schwache Säuren die Jodsäure frei machen und diese aus Jodkalium Jod abscheidet. Auf 1 At. Säure-Wasserstoff wird hierbei 1 At. Jod in Freiheit gesetzt nach der Gleichung:



Das freie Jod wäre hierauf mit einer titrierten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zu bestimmen.

Die Methode hat sich nicht eingebürgert wegen ihrer Umständlichkeit und wegen der Zersetzlichkeit der zum Titriren nötigen Flüssigkeit. Auch hatte weder Mohr noch Classen in seiner neuen Bearbeitung von Mohr's Titrirmethoden die Absicht, dies Princip zur Acidimetrie vorzuschlagen oder zu empfehlen, da es ohne Zweifel weit bequemer ist, die Säuren mittels einer genau eingestellten Normallauge oder mit Barytwasser von bekannter Alkalinität auszumessen und diese alkalischen Flüssigkeiten, richtig aufbewahrt, vollkommen titerbeständig sind. Dennoch ist die jodometrische Säurebestimmung in neuester Zeit von M. Gröger empfohlen worden (d. Z. 1890, 353). Dieselbe unterscheidet sich im Princip nicht von Mohr's Angaben, aber die ausgeführten Untersuchungen beweisen, dass die Methode zu vollkommen richtigen Resultaten führt. Gröger stellt den Titer der Thiosulfatlösung statt mit Jod mit reinem Kaliumjodat. Er wählt etwa 0,15 g reines trockenes Kaliumjodat ab, löst es in wenig Wasser auf, fügt ungefähr das sechsfache Gewicht Jodkalium zu, das frei von Jodsäure sein muss, setzt nun durch überschüssige Salzsäure das Jod in Freiheit und titriert mit Thiosulfatlösung und Stärkelösung in üblicher Weise. Ist einmal der Titer der Lösung genau festgestellt, so kann nach gleichem Princip auch freie Säure mit überschüssigem Kaliumjodat genau bestimmt werden.

Bei unserer gasvolumetrischen Methode ist kein Titer zu bestimmen und keine Wägung oder Titrirlösigkeit nötig, und man bestimmt freie Mineralsäuren in 3 Minuten mit grösster Genauigkeit in folgender Weise.

In den grösseren Raum des Entwicklungsgefäßes des Azotometers gibt man eine Messerspitze voll (1 bis 2 g) feinst gepulvertes jodsaures Kalium, löst in wenig Wasser mit ungefähr 10 g Jodkalium und lässt nun eine genau gemessene Menge der Säure, welche stark verdünnt sein muss, einfließen. Es scheidet sich Jod aus, welches in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt. Man verdünnt die Flüssigkeit, falls ihr Volum geringer ist, bis auf etwa 40 cc. Nun beschickt man den eingeschmolzenen Glaszyylinder mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge in beschriebener Weise, schliesst den Stopfen fest und bestimmt nach Temperaturausgleich das Jod gasvolumetrisch. Die Anzahl der gefundenen Cubikcent. Gas multipliziert man mit der betreffenden Zahl der beifolgenden „Wasserstofftabelle“, und erfährt hierdurch sogleich das Gewicht des Säurewasserstoffes.

Um das Gewicht der Säure selbst zu finden, multiplicirt man das Product mit dem betreffenden Äquivalentgewicht.

Beispiel: 10 cc Schwefelsäure lieferten bei obiger Behandlung 40,0 cc Sauerstoff bei 15° und 730 mm Barometerstand.

$$40,0 \times 0,08010 = 3,204 \text{ mg Säure-Wasserstoff.}$$

$$3,204 \times 48,91 = 156,7 \text{ mg SO}_3.$$

Die Schwefelsäure enthielt 1,567 Proc. SO₃.

Aus diesem Beispiel ist zu ersehen, dass man bei der gasvolumetrischen Bestimmung keine zu starken Säuren direct bestimmen kann, sonderu Säuren von ungefähr gleicher Stärke, in welcher man sie mit $\frac{1}{10}$ Normallauge zu titriren pflegt.

Von 3 bis 6 proc. Säuren nimmt man 2 cc zur Analyse, wenn im Azotometer ein Messrohr von nur 50 cc Inhalt angebracht ist. Verfügt man über ein Bürette, die auf 100 cc eingetheilt ist, so kann man die doppelte Menge verwenden. Stärkere Säuren füllt man mit Wasser auf ein bestimmtes Volum auf und verwendet einen abgemessenen Theil zur Bestimmung. Von schwächeren Säuren kann man natürlich eine grössere Quantität untersuchen, so von etwa $\frac{1}{10}$ Normalsäure 30 bis 60 cc (s. Beleg).

Als Beleg für die Genauigkeit des Verfahrens seien einige Versuche angeführt, welche ich mit genau titrirter $\frac{1}{10}$ Normal-schwefelsäure ausgeführt habe. Der Gehalt dieser Säure wurde mit reinstem trockenen kohlensauren Natrium ermittelt, welches ich für die zuverlässigste Substanz bei der Titerstellung der Säuren halte.

$$\begin{aligned} 1 \text{ cc dieser Säure} &= 0,1 \text{ mg Säure-Wasserstoff} \\ &= 4,891 \text{ mg Schwefelsäure.} \end{aligned}$$

Die gasvolumetrische Untersuchung wurde mit 12,5, 25, 30 und 50 cc Säure durchgeführt und ergab folgende Resultate:

Angewendete Menge $\frac{1}{10}$ Norm.-Säure cc	Temperatur °	Barometer-reduc. mm	entwickeltes Gasvolum. cc	Säure- Wasserstoff mg	Schwefelsäure gefunden	
					gasvolumetrisch g	titri- metrisch g
12,5	17	724	15,9	1,2513	0,0612	0,0611
25,0	17	724	31,8	2,5012	0,1224	0,1223
30,0	14	724	37,6	3,0005	0,1467	0,1467
50,0	13	728	62,2	5,014	0,2452	0,2446

Die vorstehenden Zahlen beweisen die grosse Genauigkeit der gasvolumetrischen Säurebestimmung und zeigen zugleich, dass man den Titer von $\frac{1}{10}$ Normalsäure mit vollkommener Sicherheit auf diese Art feststellen kann.

Die gasvolumetrische Titerstellung übertrifft die bis jetzt gebräuchlichen Methoden mit Oxalsäure oder kohlensaurem Natrium

aber weit hinsichtlich der Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung, da sie ganz nebenbei mit einem Gesamtzeitaufwand von etwa 3 Minuten durchzuführen ist.

Noch weitere Belege über die Anwendung der Methode bei Bestimmung von Salpetersäure oder Salzsäure anzuführen, halte ich nicht für nothwendig, nachdem schon Gröger die rasche und vollkommene Abscheidung des Jods durch diese Säuren durch Zahlenangaben erwiesen hat und die genaue gasvolumetrische Bestimmung des freien Jods keinem Zweifel mehr unterliegt.

Nur hinsichtlich der wichtigsten organischen Säuren sind hier noch Verhaltensvorschriften auszuarbeiten gewesen, nachdem Gröger festgestellt hatte, dass von Oxalsäure und Weinsäure das Jod erst nach etwa 24 Stunden vollkommen abgeschieden wird und dass dieser Zeitraum für Essigsäure noch immer nicht ausreichend ist. Durch zahlreiche Versuche konnte ich diese Angaben nur bestätigen, aber ich fand auch, dass die Abscheidung des Jods durch die erwähnten drei Säuren vollkommen ist, wenn man dieselben etwa 30 Minuten einer Temperatur von 70° aussetzt.

Um deshalb in Essig oder in organischen Säuren den Säuregehalt festzustellen, bringt man 10 bis 50 cc der Säure (je nach der Stärke) in ein Stöpselglas, gibt etwa 10 g Jodkalium und 1 bis 2 g Kaliumjodat zu, löst durch öfteres Umschütteln und stellt mit dichtem Verschluss das Glas in Wasser, welches auf etwa 70° erhitzt ist. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird das Glas abgekühlt, der Inhalt desselben vollständig in den äusseren Raum des Gasentwicklungsgefäßes eingespült und die Bestimmung in gewöhnlicher Weise vorgenommen.

Mit stark verdünnter Essigsäure, die mit Phenolphthalein und $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge genau titriert worden war, erhielt ich folgende Resultate:

I. Titrimetrisch bestimmt:
10 cc Essigsäure = 51,75 $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 2,63 Proc. Essigsäure(anhydrid).

II. Gasvolumetrisch bestimmt:
a) 5 cc mit 20 cc der Lösung von Jodkalium und jodsaurerem Kalium 15 Minuten bei 70° erhitzt.
Gasvolum 32,3 cc, Barom. 728, Temp. 16°.
32,3 \times 0,07951 \times 50,88 = 0,1307 g Essigsäure
oder 2,614 Proc. Essigsäureanhydrid.

b) 1 cc Essigsäure behandelt wie bei a).
Gasvolum 6,5 cc, Barom. 727, Temp. 13°.
6,5 \times 0,0805 \times 50,88 = 0,0266 g oder 2,66 Proc.
c) 2 cc Essigsäure behandelt wie bei a).
Gasvolum 12,8 cc, Barom. 727, Temp. 13°.
12,8 \times 0,0805 \times 50,88 = 0,0524 g oder 2,62 Proc.
d) 3 cc Essigsäure behandelt wie bei a).
Gasvolum 19,5, Barom. 726, Temp. 13°.
19,5 \times 0,08038 \times 50,88 = 0,07975 g oder
2,658 Proc.

Wie die vorstehenden Belege zeigen, eignet sich die gasvolumetrische Bestimmung noch für sehr geringe Mengen verdünnter Essigsäure, und die Abscheidung des Jods ist schon in 15 Minuten beendigt. Da sie aber bei Weinsäure und Oxalsäure gleichfalls sehr genaue Resultate liefert und sich auch Milchsäure, falls die saure Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70° erwärmt wird, genau bestimmen lässt, wie meine Versuche ergaben, so kann die gasvolumetrische Methode ohne weiteres zur Bestimmung der in Wein, Bier und in gefärbten Flüssigkeiten enthaltenen Säuren sehr bequem verwendet werden. Sie zeichnet sich durch grosse Einfachheit gegenüber der Titrirung mit Natronlauge oder Barytwasser aus, die bei solchen Flüssigkeiten mit Hilfe der lästigen Tüpfelmethode ausgeführt werden muss.

Ich schliesse diese Mittheilung mit einer Anweisung zur Bestimmung der Säuren im Bier und Wein.

Bestimmung der Acidität im Bier. 50 cc Bier, welches durch Schütteln und gelindes Erwärmen von seinem Kohlensäuregehalt befreit worden ist, werden in ein Glas mit gut eingeschliffenem Glasstopfen eingemessen und darin etwa 0,5 g jodsaures Kalium und 3 bis 5 g Jodkalium gelöst. Das Glas wird, fest verschlossen, 30 bis 40 Minuten in ein Wasserbad von 70 bis 75° eingesetzt. Hierauf wird die Flüssigkeit abgekühlt, mit möglichst wenig Wasser in den weiten Raum des Gasentwickelungsgefäßes übergespült und das abgeschiedene Jod gasvolumetrisch bestimmt. Das entwickelte Gasvolum wird zunächst verdoppelt (auf 100 cc Bier gerechnet), dann mit Hilfe der beifolgenden Tabelle auf Wasserstoffgewicht umgerechnet. Die gefundenen Milligr. Wasserstoff geben direct die Acidität von 100 cc Bier. Denn 1 mg Säurewasserstoff = 1 cc Normallauge.

Beispiel: 50 cc Bier, in obiger Weise behandelt, lieferten bei Barometerstand 729 mm, Temp. 13° 13,0 cc Sauerstoff oder 100 cc Bier 26,0 cc.

$$26,0 \times 0,08072 = 2,0987.$$

Die Acidität ist 2,0987; titrimetrisch wurde gefunden: 100 cc Bier verbrauchten 20,9 cc $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge; Acidität 2,09.

Wer die „Acidität“ auf Milchsäure berechnen will, multiplicirt die hierfür erhaltenen Zahl noch mit 0,08979. Denn 1 cc Normalnatronlauge = 0,08979 Milchsäure

$$(= 0,08081 \text{ wasserfr. Milchs.}).$$

Bestimmung der Gesammtsäuren im Wein. 20 cc Wein werden genau so behandelt wie bei Untersuchung von Bier beschrieben ist; jedoch ist schon in 15 Minuten das Jod vollkommen abgeschieden.

Das gefundene Gasvolum wird zunächst auf 100 cc Wein gerechnet. Durch Multiplication mit der betreffenden Zahl der Wasserstofftabelle erfährt man hierauf die Milligr. Säurewasserstoff in 100 cc Wein. Da man in der Regel die Säure auf Weinsäure berechnet, so hat man das Product noch mit dem Äquivalentgewicht der Weinsäure = 74,82 zu multiplizieren.

Beispiel: 20 cc Wein ergaben bei Temp. 15° , Barom. 728 mm 25,2 cc Sauerstoff, also 100 cc Wein 126,0 cc Sauerstoff.

$$126,0 \times 0,07987 = 10,06 \text{ mg Säurewasserstoff}$$

oder 10,06 Acidität.

$$10,06 \times 74,82 = 0,7529 \text{ g Weinsäure in 100 cc Wein.}$$

Titrimetrisch brauchten 20 cc desselben Weines 20,2 cc $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge, woraus sich auf 100 cc Wein 0,7557 g Weinsäure berechnet.

VII. Eine Tabelle zur gasvolumetrischen Jodometrie und Acidimetrie, und zur Bestimmung der Dampfdichte. Die Tabelle, welche zunächst zum bequemeren Gebrauch der auf Zersetlichkeit des alkalischen Wasserstoffsuperoxyds mit Jod beruhenden gasvolumetrischen Methoden ausgerechnet wurde, ist für diese Zwecke in der Weise anzuwenden, wie es in der vorstehenden Mittheilung beschrieben und durch Beispiele erläutert worden ist. Dieselbe gibt das Gewicht eines Cubikcent. Wasserstoff für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse an und ist deinnach zugleich als eine Fundamentaltabelle bei allen gasometrischen Analysen zu verwerthen, welche bis jetzt ausgearbeitet worden, aber noch nicht mit besonderen Specialtabellen versehen worden sind, so insbesondere bei der Salpetersäurebestimmung nach Schulze aus dem Wasserstoffdeficit, bei der Bestimmung des Eisens und Aluminiums durch Messung des entwickelten Wasserstoffs u. dgl.

Sehr gute Dienste leistet dieselbe auch bei der Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer. Man hat nämlich das bei dieser Methode (welche fast allgemein im Gebrauch ist) verdrängte Luftvolum nur mit der Tabellenzahl zu multipliciren, um sofort das entsprechende Gewicht des Wasserstoffes zu erfahren. Dividiert man mit der so gefundenen Zahl in das Gewicht der zur Bestimmung verwendeten Substanz, so resultirt die Dampfdichte.

Gewichte eines Cubikcentimeters Wasserstoff in Milligramm für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°.

Barometer mm	(zur Reduktion der Quicksilbersäule auf 0°).																			Barometer mm
	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	mg	mg	mg	
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	
700	0,07851	0,07816	0,07781	0,07746	0,07711	0,07675	0,07639	0,07603	0,07567	0,07529	0,07493	0,07455	0,07417	0,07380	0,07340	0,07300	700			
702	0,07874	0,07839	0,07804	0,07769	0,07733	0,07700	0,07661	0,07625	0,07588	0,07550	0,07515	0,07477	0,07439	0,07401	0,07362	0,07322	702			
704	0,07896	0,07861	0,07826	0,07791	0,07756	0,07720	0,07684	0,07647	0,07610	0,07573	0,07537	0,07499	0,07461	0,07422	0,07383	0,07344	704			
706	0,07919	0,07884	0,07848	0,07813	0,07778	0,07742	0,07706	0,07670	0,07633	0,07595	0,07559	0,07521	0,07483	0,07444	0,07405	0,07366	706			
708	0,07942	0,07907	0,07871	0,07836	0,07800	0,07774	0,07729	0,07692	0,07655	0,07618	0,07581	0,07543	0,07505	0,07466	0,07427	0,07387	708			
710	0,07964	0,07929	0,07893	0,07858	0,07823	0,07787	0,07750	0,07714	0,07677	0,07640	0,07603	0,07565	0,07527	0,07487	0,07449	0,07409	710			
712	0,07987	0,07952	0,07917	0,07881	0,07846	0,07809	0,07772	0,07736	0,07693	0,07650	0,07625	0,07587	0,07548	0,07509	0,07470	0,07431	712			
714	0,08009	0,07975	0,07939	0,07893	0,07858	0,07823	0,07786	0,07749	0,07703	0,07662	0,07624	0,07584	0,07546	0,07507	0,07469	0,07429	714			
716	0,08032	0,07997	0,07961	0,07924	0,07884	0,07848	0,07803	0,07765	0,07728	0,07680	0,07640	0,07602	0,07562	0,07522	0,07483	0,07443	716			
718	0,08055	0,08019	0,07974	0,07948	0,07912	0,07876	0,07830	0,07793	0,07755	0,07718	0,07672	0,07632	0,07592	0,07553	0,07513	0,07473	718			
720	0,08078	0,08043	0,08007	0,07971	0,07935	0,07899	0,07852	0,07816	0,07778	0,07740	0,07694	0,07654	0,07614	0,07574	0,07535	0,07495	720			
722	0,08101	0,08065	0,08029	0,07993	0,07957	0,07921	0,07884	0,07847	0,07809	0,07772	0,07734	0,07696	0,07654	0,07618	0,07579	0,07538	722			
724	0,08123	0,08087	0,08052	0,08016	0,07979	0,07943	0,07893	0,07851	0,07814	0,07774	0,07736	0,07693	0,07650	0,07612	0,07570	0,07530	724			
726	0,08146	0,08110	0,08074	0,08038	0,08002	0,07965	0,07929	0,07881	0,07844	0,07806	0,07768	0,07726	0,07682	0,07643	0,07604	0,07564	726			
728	0,08169	0,08133	0,08097	0,08061	0,08024	0,07987	0,07951	0,07913	0,07876	0,07838	0,07798	0,07750	0,07712	0,07665	0,07624	0,07584	728			
730	0,08191	0,08156	0,08120	0,08083	0,08047	0,08010	0,07973	0,07936	0,07898	0,07860	0,07822	0,07784	0,07744	0,07705	0,07665	0,07624	730			
732	0,08215	0,08179	0,08142	0,08106	0,08069	0,08032	0,07995	0,07958	0,07920	0,07882	0,07844	0,07805	0,07766	0,07727	0,07687	0,07646	732			
734	0,08237	0,08201	0,08164	0,08129	0,08091	0,08055	0,08018	0,07980	0,07942	0,07904	0,07866	0,07827	0,07788	0,07748	0,07708	0,07668	734			
736	0,08259	0,08224	0,08187	0,08151	0,08114	0,08077	0,08040	0,08002	0,07964	0,07926	0,07888	0,07849	0,07810	0,07770	0,07730	0,07689	736			
738	0,08282	0,08250	0,08216	0,08173	0,08136	0,08099	0,08062	0,08024	0,07986	0,07948	0,07910	0,07873	0,07831	0,07792	0,07752	0,07711	738			
740	0,08303	0,08269	0,08233	0,08196	0,08158	0,08122	0,08084	0,08047	0,08009	0,07970	0,07932	0,07893	0,07853	0,07813	0,07774	0,07732	740			
742	0,08328	0,08291	0,08255	0,08218	0,08181	0,08144	0,08106	0,08069	0,08030	0,07992	0,07954	0,07915	0,07875	0,07835	0,07795	0,07754	742			
744	0,08351	0,08314	0,08277	0,08240	0,08203	0,08166	0,08129	0,08091	0,08053	0,08014	0,07976	0,07937	0,07897	0,07857	0,07817	0,07776	744			
746	0,08373	0,08337	0,08300	0,08263	0,08226	0,08189	0,08151	0,08113	0,08075	0,08036	0,07998	0,07959	0,07919	0,07879	0,07838	0,07797	746			
748	0,08396	0,08360	0,08324	0,08285	0,08248	0,08211	0,08173	0,08135	0,08097	0,08058	0,08020	0,07981	0,07940	0,07900	0,07860	0,07819	748			
750	0,08419	0,08382	0,08344	0,08308	0,08274	0,08234	0,08195	0,08158	0,08119	0,08080	0,08042	0,07992	0,07952	0,07881	0,07840	0,07799	750			
752	0,08441	0,08404	0,08368	0,08331	0,08293	0,08256	0,08218	0,08180	0,08141	0,08102	0,08063	0,08024	0,07984	0,07944	0,07903	0,07862	752			
754	0,08464	0,08428	0,08390	0,08353	0,08315	0,08278	0,08240	0,08202	0,08163	0,08124	0,08085	0,08046	0,08006	0,07966	0,07925	0,07883	754			
756	0,08487	0,08450	0,08413	0,08376	0,08338	0,08301	0,08262	0,08224	0,08185	0,08146	0,08107	0,08068	0,08028	0,07987	0,07947	0,07905	756			
758	0,08510	0,08472	0,08435	0,08398	0,08360	0,08323	0,08285	0,08246	0,08209	0,08168	0,08129	0,08090	0,08050	0,08009	0,07968	0,07927	758			
760	0,08533	0,08496	0,08460	0,08424	0,08382	0,08345	0,08307	0,08269	0,08229	0,08190	0,08150	0,08112	0,08071	0,08031	0,07990	0,07949	760			
762	0,08555	0,08518	0,08481	0,08443	0,08405	0,08367	0,08329	0,08291	0,08251	0,08212	0,08173	0,08134	0,08093	0,08052	0,08012	0,07970	762			
764	0,08578	0,08541	0,08503	0,08465	0,08428	0,08389	0,08352	0,08313	0,08273	0,08234	0,08195	0,08155	0,08115	0,08074	0,08033	0,07992	764			
766	0,08601	0,08563	0,08525	0,08487	0,08450	0,08412	0,08374	0,08335	0,08295	0,08256	0,08217	0,08177	0,08137	0,08096	0,08055	0,08013	766			
768	0,08624	0,08586	0,08549	0,08511	0,08473	0,08434	0,08396	0,08357	0,08318	0,08278	0,08239	0,08199	0,08158	0,08118	0,08076	0,08034	768			
770	0,08646	0,08611	0,08571	0,08533	0,08495	0,08456	0,08418	0,08380	0,08341	0,08291	0,08251	0,08212	0,08173	0,08134	0,08093	0,08052	0,08012	770		