

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 18.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorfer** Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nch. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraß. Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

**Inhalt:** F. Raschig: Neue Normalsubstanzen zur Titerstellung und über Jodometrie 577; — R. Schick: Bericht über die Fortschritte der Lack- und Firnisindustrie 585; — Ludwig Paul: Über eine neue Base aus p-Phenylendiamin 589; — Fritz Krell: Siloxikon, ein neues feuerfestes Material 591; — H. Schweitzer: Eine wichtige patentrechtliche Entscheidung in den Vereinigten Staaten 591; — Sitzungsberichte: Naturforschende Gesellschaft Basel 593; — Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg 593; — Referate: Analytische Chemie 594; — Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung 595; — Teerdestillation, organische Halbfabrikate und Präparate; — Farbenchemie 595; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 597.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil: Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Wien 597; — Baku 599; — Göteborg 599; — London 600; — Neu-York 601; — Chicago 602; — Kalkutta: die Industrie des natürlichen Indigos 603; — Handels-Notizen; Personal-Notizen 604; — Neue Bücher; Bücherbesprechungen; Patentliste 605.

Vereinsnachrichten: Bezirksverein für Mittel- und Niederschlesien, Dr. Paul Bauer: Über Braugerste 607; — Mitglieðerverzeichnis 607; — Hauptversammlung zu Mannheim-Ludwigshafen-Heidelberg 608.

A.-G. für Anilinfabrikation, blauer Schwefelfarbstoff 596.

Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Orange gelbe, basische Farbstoffe 596.

Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Überführung von Anthranilodi-essigsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure 595.

- Indigo in trocknen Stücken 596.

Paul Bauer, Über Braugerste 607.

Robert Stewart Carmichael, James Henry Carmichael & Friedrich Robert Carmichael, Appretieren u. gleichzeitiges Färben von rohen, gesponnenen od. gewebt. Gespinnstfasern 597.

Leopold Cassella & Co., Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyl-p-toluidin 596.

C. R. Eichhorn, Erzeugung verschiedenartiger Effekte auf eintönig gefärbten Spitzen 597.

Fabriques des Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse, Bedrucken v. Geweben m. Schwefelfarbstoffen 597.

Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning, Bromierter Indigo 595.

- Indigo aus den durch Einwirkung v. Alkaliamiden auf Phenylglycin u. s. Abkömmlinge erhält. Leukoschmelzen 596. Franz Gaeb, 1,4-Monofor-mylamidonaphtol 595.

Goppelsröder, Kapillar-analyse f. Harnuntersuchungen 593.

- Vitale Tinktionsversuche 593.

G. Gulinoß, s. Lidoff. Fritz Krell, Siloxikon, ein neues feuerfestes Material 591.

Pierre Lacourbat, Färben v. Fellen unt. Verwendung einer Schablone 597.

M. Lefeldt, Erfahrung. üb. Ursubstanz u. Normalflüssigkeiten 594.

A. Lidoff u. G. Gulinoß, Grünes Pigment aus faulem Kernholz 594.

Ludwig Paul, Über eine neue Base aus p-Phenylendiamin 589.

N. Puschin, Elektromotorische Kraft von Elementen 593.

F. Raschig, Neue Normalsubstanzen z. Titerstellung u. üb. Jodometrie 577.

Ed. Ritsert, Darstellung v. Verbindungen aromat. Amidocarbonsäureester mit Phenoläthersulfosäuren 595.

R. Schick, Bericht üb. die Fortschritte der Lack-u. Firnis-Industrie 585.

Schweder & Co., Period. Entleerung v. Abwässersammelgruben 595.

H. Schweitzer, Eine wichtige patentrechtl. Entscheidung i. d. Verein. Staaten 591.

P. Soltien, Prüfung des Filtrierpapiers b. Wasseruntersuchungen 594.

L. Tschugaeff, Absorptionsspektren organ. Verbindungen 593.

## ✓ Neue Normalsubstanzen zur Titerstellung und über Jodometrie. \*)

Nach Vorträgen im oberrheinischen Bezirksvereine deutscher Chemiker am 27.5. 1903 und 9.1. 1904.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

Die Frage, von welcher Substanz man ausgehen soll, um zuverlässige Titerflüssigkeiten herzustellen, ist so alt, wie das Titrieren selbst. Mohr, der Vater der Titrierkunde, empfahl als Urmaß kristallisierte Oxalsäure  $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; und diese hat in der Tat vor vielen anderen später empfohlenen Normalsubstanzen eines voraus: sie dient nicht nur als Grundlage für Normalalkalien und -säuren, sondern auch für die viel gebrauchte Permanganatlösung. Da man nun letztere wieder auf Jod, Thiosulfat usw. einstellen kann, so kommt Oxalsäure als Urmaß dem Bedürfnisse des Chemikers entgegen, der gern eine Reihe von Normallösungen besitzt, die genau

aufeinander stimmen, auf die Gefahr hin, daß sie alle zusammen nicht absolut richtig sind. Man ist in der Regel schon zufrieden, wenn Normallösungen nicht allzuweit vom wahren Wert abweichen, und wenn sie es alle um den gleichen Betrag und im gleichen Sinne tun.

Leider aber ist dieser Vorzug der Oxalsäure vor anderen Urmaßen hinfällig, wenn sie nicht absolut aschenfrei ist. Wendet man z. B. eine Oxalsäure an, die nur  $\frac{1}{10}\%$  Asche enthält (in der Regel Kalk), so enthält sie schon 0,26% oxalsaurer Kalk, und um 0,26% fällt eine auf solche Ursubstanz gestellte Natronlauge zu schwach aus. Eine darauf eingestellte Permanganatlösung dagegen wird, wie eine einfache Rechnung lehrt, nur um 0,036% zu schwach sein; denn auch die 0,26% oxalsaurer Kalk reduzieren Permanganat, wenn auch nicht ganz so viel, wie die gleiche Menge Oxalsäure tun würde.

Geringe Mengen von Asche hatten aber der Oxalsäure auch nach mehrmaligem Umkristallisieren hartnäckig an; man ist daher

\*) Dieser Aufsatz ging am 1./2. 1904, also vor dem Erscheinen der Arbeit von Lunge (s. S. 195) bei uns ein. Die Redaktion.

keineswegs immer sicher, daß Normalalkali und Normalpermanganat, selbst wenn sie mit derselben Oxalsäure eingestellt werden, aufeinander stimmen. Wenn man weiter bedenkt, daß Oxalsäure auch im Wassergehalt schwer genau auf der Formel  $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zu halten ist, und daß die Lösungen keine Beständigkeit zeigen, so erscheint es ganz berechtigt, daß man von dieser Ursubstanz ziemlich allgemein abgekommen ist.

Aber was soll man an ihre Stelle setzen? Die große Zahl von Vorschlägen, die gemacht worden sind und immer neu gemacht werden, beweist am besten, daß noch keine Substanz sich allgemeiner Anerkennung erfreut. Bichromate, Bijodate, Borax, Jodsäure, Bernsteinsäure, wasserfreie Oxalsäure, Bitartrate und andere mehr sind in buntem Wechsel vorgeschlagen und wieder verlassen worden. Lunge hat sich eingehend mit diesen Verbindungen beschäftigt und ihre Verwendung als Ursubstanz kritisch beleuchtet. Ich stimme mit ihm darin überein, daß ich es bis heute für das beste halte, auf saure Urmaße zu verzichten und ein alkalisches zu wählen, nämlich das wasserfreie kohlen-saure Natrium. Nachdem das ebenfalls von Lunge zuerst als Indikator empfohlene Methylorange allerorten Eingang gefunden hat, stört der Kohlensäuregehalt der Titrationsflüssigkeiten nicht mehr, und das bei Gebrauch von Phenolphthalein notwendige, aber sehr lästige Fortkochen der Kohlensäure fällt weg. Infolgedessen vollzieht sich eine Titerstellung mit kohlen-saurem Natrium sehr bequem, und man kann sich auf sie verlassen. Freilich muß man sicher sein, daß man reines kohlen-saures Natrium anwendet, und daß es absolut wasserfrei ist. Zur Sicherheit wird man es also vor dem Gebrauch ausglühen, muß sich aber dabei davor hüten, es bis zum Schmelzen zu erhitzen; denn dann gibt es schon Kohlensäure ab.

Auch diesen kleinen Unbequemlichkeiten und Unsicherheiten geht man aus dem Wege, wenn man meinen Vorschlag annimmt und als Urmaß einen Körper wählt, der, so nahe er liegt, bisher doch noch nie für diesen Zweck empfohlen wurde, nämlich den Chlorwasserstoff: Man wägt einfach eine beliebige Menge Wasser genau, leitet eine Zeitlang reinen Chlorwasserstoff ein, wägt nochmals genau und verdünnt darauf die Flüssigkeit so, daß sie im Liter gerade 36,5 g Chlorwasserstoff enthält. Man bekommt auf diese Weise eine absolut richtige  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, und mit ihrer Hilfe stellt man, wie weiter unten gezeigt werden soll, so gut wie alle Normallösungen, auch die in der Jodometrie gebräuchlichen, und das Permanganat richtig ein.

Das nötige Chlorwasserstoffgas gewinnt man absolut rein aus nußgroßen Salmiakstücken und konzentrierter Schwefelsäure im Kippschen Apparat, wie es heut in jedem größeren Laboratorium üblich ist. Zur Kontrolle der Geschwindigkeit des Gasstromes läßt man ihn durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure gehen.

Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen: In einen 100 ccm Maßkolben füllt man etwa 90 ccm Wasser, stellt ein kapillares Gaseinleitungsrohr ein, welches bis auf den Boden reicht und sich über dem Kolbenhals außen abwärts biegt, und wägt nun genau auf der analytischen Wage. Dann setzt man den Kolben auf die eine Schale einer guten Trierwage, welche Zentigramme anzeigt, verbindet das kapillare Rohr mittels eines 30 cm langen, sehr feinen Gummischlauches (etwa wie er für die Gummidichtungen an den Luftventilen der Fahrradschläuche gebraucht wird) mit der Waschflasche des Kippschen Chlorwasserstoffentwicklers und stellt das Gleichgewicht genau her. Der Schlauch muß oben frei hängen. Nun beschwert man die andere Schale mit 3,65 g oder besser noch mit 3,7 g und leitet darauf so lange Chlorwasserstoff ein, bis die Wage wieder ausschlägt. Hat man die Vorsicht gebraucht, vorher die Luft aus der Waschflasche zu verdrängen, so verläuft die Absorption so glatt, daß sich am Grunde des Kolbens eine warme Schicht von konzentrierter Salzsäure bildet, während darüber reines kaltes Wasser schwimmt; keine einzige Gasblase entweicht, und jedes Verspritzen und auch Verdunsten von Wasser ist ganz ausgeschlossen.

Bei Anwendung eines genügend feinen und biegsamen Schlauches läßt sich so der Chlorwasserstoff auf ein Zentigramm genau tarieren. Zur endgültigen Gewichtsbestimmung entfernt man den Schlauch, läßt den Kolben abkühlen und bringt ihn erneut auf die analytische Wage, natürlich wieder mit dem kapillaren Rohr. Aus dem gefundenen Gewicht errechnet man das Volumen, auf welches zu verdünnen ist, um Normalsalzsäure zu erhalten. Sind z. B. 3,7270 g Chlorwasserstoff im Kolben, so muß man auf  $\frac{3727}{36,5}$  also auf 102,1 ccm verdünnen. Dabei sind Kolben, deren Hals von 100 bis 110 ccm eine Skala trägt, sehr zweckmäßig. Wer sie nicht hat, der verdünnt zunächst, selbstverständlich unter Ab- und Ausspülen des Gaseinleitungsrohres bis zur Marke 100 und fügt dann noch 2,1 ccm aus einer kleinen Meßpipette zu.

Von der Normalsalzsäure gelangt man auf die übliche Weise zu den Normalalkalien

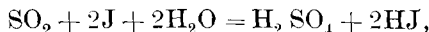
und von dieser rückwärts zur Normal-schwefel- und -salpetersäure. Die Resultate sind geradezu absolut genau; und die Ausführung der Methode ist dabei so einfach, daß sie sich fast schneller ausüben, wie lesen läßt. Jeder Anfänger muß ohne weiteres mit ihrer Hilfe sofort richtige Normallösungen herstellen können.

Gerade so wie Chlorwasserstoff für die Alkalimetrie, dient schweflige Säure als Urmaß für die Jodometrie. Man entnimmt sie, ebenfalls chemisch rein, einer Bombe flüssiger schwefliger Säure und verfährt im übrigen genau wie oben beschrieben. Allerdings kann man hier keine  $\frac{1}{10}$ -Normallösungen herstellen, weil diese so stark abdunsten, daß sie schon beim Abpipettieren merklich an Gehalt verlieren. Aber eine  $\frac{1}{20}$ -Normallösung (bezogen auf Äquivalente an Jod), die also im Liter 1,6 g oder in 200 ccm 0,32 g  $\text{SO}_2$  enthält, läßt sich gut herstellen; und sie ändert ihre Zusammensetzung nicht, wenn man sie aus dem Meßkolben durch eine Pipette entnimmt und in Zeit von einer halben Stunde aufarbeitet. Gießt man aber nur ein einziges Mal um, so kann man sicher sein, daß sie schon durch Abdunsten um 2% schwächer geworden ist. Die Herstellung der  $\frac{1}{20}$ -n. schwefligen Säure erfordert also etwas Übung, und ein Anfänger wird nicht leicht mit ihr zurechtkommen. Noch mehr Übung aber verlangt das Titrieren solcher Lösungen. Ich stütze mich auf jahrelange Erfahrungen in dieser Richtung, wenn ich vollkommen unterschreibe, was Finkener und Volhard darüber aussagen: Schweflige Säure ist nur dann zuverlässig mit Jod zu titrieren, wenn sie in die Jodlösung fließt. Jod in schweflige Säure gibt immer zu niedrige Resultate; und die von Bunsen vorgeschriebene starke Verdünnung macht den Fehler wohl kleiner (bis zu einer gewissen Grenze; allzuviel ist auch hier ungesund), bringt ihn aber nie auf Null.

Will man absolut scharfe Resultate haben, so läßt man die schwefligsaure Lösung aus der Pipette direkt unter die Jodlösung fließen. Ich verfare, wenn ich eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung, hergestellt durch Lösen von 12,7 g J zum Liter, mittels  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$ -Lösung auf ihre Richtigkeit prüfen will, so, daß ich 25 ccm Jodlösung in einen kleinen Erlenmeyerschen Kolben bringe, denselben ein wenig schief halte, und eine Pipette mit 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$  mit der Ausflußspitze auf dem Boden des Kolbens ruhen lasse. Dabei fließt die schweflige Säure sehr langsam aus; wenn man Kolben mit Pipette sanft im Kreise schwenkt, so wird die Jodlösung zusehends heller und heller, und der letzte Tropfen schwefliger Säure stellt vollkommene Farblosigkeit her. Stärkelösung als

Indikator ist bei diesem Vorgehen nicht unbedingt nötig, für den Geübten ist der Übergang von gelb auf farblos deutlich genug.

Die Reaktion verläuft mit solcher Genauigkeit nach der Gleichung:



daß man ohne weiteres nachher einen Tropfen Methylorange in den Kolben geben und nun Schwefelsäure und Jodwasserstoff mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titrieren kann: Verbrauch genau 50 ccm. Man sieht, daß sich so mit Hilfe von schwefliger Säure auch die Normalnatronlauge einstellen oder auf ihre Richtigkeit prüfen läßt. Aber auch umgekehrt geht aus dem Umstand, daß eine aus reinem Jod hergestellte  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung genau auf  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$ , und nachher scharf auf auf  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, welche mit Hilfe von gewogenem Chlorwasserstoff hergestellt ist, stimmt, mit Sicherheit hervor, daß die hier empfohlenen Methoden zur Titerstellung einwandfrei sind.

Man glaube aber nicht, daß man sich bei dieser Kontrolle der Natronlauge durch schweflige Säure den Umweg über die Jodtitrierung sparen könne, und versuche ja nicht, schweflige Säure direkt mit Natronlauge zu titrieren. Zwar sind Lunges Angaben<sup>1)</sup>, der Farbumschlag bei Phenolphthalein als Indikator erfolge, wenn das normale Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gebildet sei, und bei Methylorange, wenn Bisulfit  $\text{NaHSO}_3$ , entstanden sei, ganz richtig. Aber so scharf sind die Farbumschläge hier nicht, daß man Normallösungen danach einstellen könnte.

Namentlich zeigt Phenolphthalein schon bei einer schwefligen Säure, welche zu etwa 95% mit Natronlauge abgesättigt ist, eine schwache Rosafärbung, die nicht von Kohlensäure herrührt, und die im Moment, wo 100% erreicht sind, in ein intensives Rot umschlägt. Man kann sich davon sehr schön überzeugen, wenn man käufliches neutrales schwefligsaures Natrium, welches in der Regel etwas Natriumcarbonat enthält, aus Bisulfitlösung umkristallisiert. Die gewonnenen Kristalle sind zweifellos frei von Carbonat, aber ihre Lösung wird doch durch Phenolphthalein ganz schwach gefärbt. Ein Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zugesetzt, ruft starke Rottfärbung hervor, aber zum Verschwinden der Rosafärbung sind eine ganze Anzahl Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Säure nötig.

Methylorange gibt zwar recht scharfe Farbumschläge; es ist in schwefliger Säure rot, in Bisulfit gelb gefärbt und kann daher sehr gut benutzt werden, um eine Bisulfitlösung so einzustellen, daß sie keine freie

<sup>1)</sup> Handbuch der Sodaindustrie, Braunschweig 1903. 132.

schweflige Säure und kein Monosulfit enthält. Trotzdem ist eine scharfe alkalimetrische Titration auch mit diesem Indikator unmöglich. Läßt man unter 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, mit Methylorange gelb gefärbt, 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$  laufen, also genau so viel als zur Bisulfitbildung notwendig, so findet man, daß das Gemisch rot gefärbt ist, also Säureüberschuß zeigt und bis zur Gelbfärbung noch etwa 0,8 ccm Natronlauge gebraucht. Die Erklärung für diese abnorme Erscheinung liegt darin, daß während dem Absättigen der schwefligen Säure durch Natronlauge sich ein Teil zu Schwefelsäure oxydiert; es entsteht an Stelle von Bisulfit eine gewisse Menge Bisulfat; letzteres aber färbt Methylorange rot und gebraucht, um in neutrales Sulfat überzugehen, noch ein wenig, die oben erwähnten 0,8 ccm, Natronlauge.

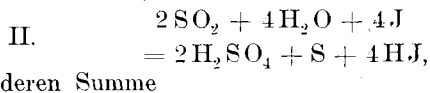
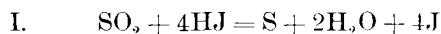
Diese Oxydation der schwefligen Säure, welche, anscheinend auf Kosten des in den Flüssigkeiten gelösten Sauerstoffs erfolgt und unter Umständen ganz rapid verläuft, hat ein besonderes Studium erfordert und soll gelegentlich an anderer Stelle eingehend besprochen werden. Hier genügt es, das Ergebnis dieser Untersuchungen anzuführen: Schweflige Säure ist gegen Sauerstoff sehr wenig empfindlich; sie zeigt aber eine sehr große Begierde nach Sauerstoff in dem Moment, wo sie in ein Salz übergeht, oder wo sie aus einem Salz in Freiheit gesetzt wird. Ein einfacher Versuch, der sich im Rahmen des hier Mitgeteilten leicht anstellen läßt, diene zur Illustration:

Man lasse 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$  Lösung unter 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod fließen; mit dem letzten Tropfen wird das Jod entfärbt. Das Reaktionsgemisch gebraucht, wie schon gesagt, genau 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation. Nun lasse man 20 ccm derselben  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$ -Lösung unter 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH fließen und darauf die so entstandene Sulfitlösung unter 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod; das Jod wird nicht entfärbt; es sind etwa 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat zum Rücktitrieren nötig. In der kurzen Zeit, welche zum Einlaufen der schwefligen Säure in die Natronlauge nötig war, in etwa einer halben Minute, ist der vierzigste Teil der ganzen schwefligen Säure,  $2\frac{1}{2}\%$ , verschwunden. An ein Verdunsten ist nicht zu denken, da ja die Säure unter dem Alkali ausfließt; also bleibt nur eine Oxydation als Erklärung übrig. Noch auffallender wird die Erscheinung, wenn man die schweflige Säure absichtlich, etwa durch eine Pipette mit sehr enger Mündung, so langsam unterhalb der Natronlauge ausfließen läßt, daß dazu 5 Minuten,

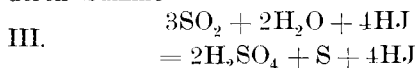
während dessen man beständig sanft umschwenkt, erforderlich sind. Da werden statt 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung nur noch 1,7 gebraucht; in diesen 5 Minuten haben sich also  $15\%$  der schwefligen Säure oxydiert.

Daß hier wirklich eine Oxydation, und zwar zu Schwefelsäure vorgeht, wird dadurch bewiesen, daß zur Neutralisation der letztgenannten Flüssigkeit (Indikator Methylorange) noch genau 17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge erforderlich sind. Wären die  $15\%$   $\text{SO}_2$  durch Verdunsten in Verlust geraten, so wären 17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die 17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod gebildet worden und der Gesamtverbrauch an  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH hätte nur  $2 \times 17 = 34$  betragen können. Er belief sich aber auf  $20 + 17 = 37$ , d. h. es sind aus 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$  20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstanden, aber nur 17 davon mit Hilfe von Jod, der Rest demnach durch direkte Oxydation.

Ich will hier beiläufig bemerken, was schon bei aufmerksamer Betrachtung aus den letztgenannten Zahlen hervorgeht, daß die Titration des Reaktionsproduktes von schwefliger Säure und Jod mittels Natronlauge ein zuverlässiges Mittel ist, um festzustellen, weshalb eigentlich die Titration von schwefliger Säure und von Sulfiten unter Zufügen von Jodlösung stets zu kleine Zahlen ergibt. Der Entdecker dieses Verfahrens, Bunsen, nahm bekanntlich an, die Reaktion zwischen schwefliger Säure und Jod verlaufe nicht vollständig, weil sie umkehrbar sei; um sie möglichst vollständig zu bekommen, solle man also recht stark mit Wasser verdünnen. In der Tat ist ja bekannt, daß konzentrierte Schwefelsäure und Jodwasserstoff aufeinander unter Bildung von schwefliger Säure, Jod und Wasser einwirken; aber schon Volhard<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß bei dem hohen Wassergehalt der Titrierflüssigkeiten diese Reaktion auch nicht spurenweise auftritt. Bunsens Erklärung ist also nicht stichhaltig, und Volhard setzt an ihre Stelle eine andere. Er hat beobachtet, daß in konzentrierten Lösungen schweflige Säure und Jodwasserstoff sich zu Schwefel und Jod umsetzen, und da das Jod dann wieder auf schweflige Säure einwirkt, so bestehen folgende beiden Gleichungen:



deren Summe



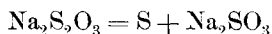
schließlich in Erscheinung tritt. Sie besagt nichts anderes, als daß Jodwasserstoff kataly-

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 242, 93.

tisch drei Moleküle schweflige Säure in zwei Moleküle Schwefelsäure und ein Molekül Schwefel umsetzt. Diese Reaktion, welche in konzentrierten Lösungen zweifellos besteht, soll nun nach Volhard auch in verdünnten in geringem Maß auftreten und die Erklärung dafür sein, daß beim Titrieren stets zu wenig Jod verbraucht wird, wenn man letzteres zur schwefligen Säure gibt.

Aber auch diese Erklärung stimmt mit den Erfahrungstatsachen nicht überein und muß daher verlassen werden; denn niemals bemerkt man bei den im Titrierverfahren üblichen Verdünnungen Ausscheidung von freiem Schwefel.

Man könnte einwenden wollen, die Mengen von Schwefel, welche sich unter diesen Umständen bilden, seien so gering, daß sie sich der Beobachtung entziehen. Ich habe mich deshalb bemüht, festzustellen, welche Mengen von Schwefel sich in kaltem Wasser durch Trübung bemerkbar machen. Zu diesem Behufe wurden 20 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung mit 80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt. Wie bekannt, ist die freie Thiosulfosäure nicht beständig, sondern zerfällt bald in schweflige Säure und Schwefel, welcher eine milchige Trübung der Flüssigkeit hervorruft. Der Beginn dieses Zerfalles zeigt sich in dem genannten 20 + 80 = 100 ccm Gemisch deutlich nach drei Minuten durch eine kräftige Trübung, und es war leicht, durch Titration mit Jodlösung festzustellen, ein wie großer Teil der Thiosulfosäure nach diesen drei Minuten zersetzt, demnach auch, welche Menge Schwefel zur Ausscheidung gelangt war. Die 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen nämlich unzersetzt genau 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. Vollkommen nach der Gleichung:



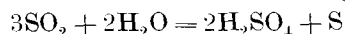
in Schwefel und Sulfit zerfallen, würden sie aber 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod beanspruchen, und nach obigen drei Minuten, wo schon eine deutliche Schwefelabscheidung festzustellen war, betrug der wirkliche Jodverbrauch 20,62, das bedeutet also, daß  $\frac{20}{0,62}$ , das ist der

32. Teil des Thiosulfats, zersetzt war, und daß die dabei entstandene Menge Schwefel sich in 100 ccm Flüssigkeit bereits verriet.

Eine einfache Rechnung lehrt nun, daß aus 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat im Höchstfalle, also bei vollständiger Zersetzung, 0,064 g Schwefel frei werden können; der 32. Teil davon ist 0,002 g: 2 mg Schwefel verursachen also in 100 ccm kalten Wassers schon eine deutliche Trübung.

Und jetzt vergleiche man damit die Mengen von Schwefel, welche sich abscheiden müßten,

wenn die Verluste, welche die Jodtitration nachweist, wirklich nach Volhard zu erklären wären. Ich wähle als Beispiel die zwei Titrationsreihen mit Natriumsulfit, welche Volhard (l. c.) auf Seite 101 anführt. In der ersten werden je 40 ccm einer Sulfitlösung von 0,203%  $\text{SO}_2$  mit etwa 20 ccm Jodlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure titriert; das Gesamtvolumen dürfte demnach 70 ccm betragen. Es wurden gefunden bei Einlaufenlassen des Sulfits in Jod 0,203%  $\text{SO}_2$ , bei Zugeben des Jods zum Sulfit nur 0,1722  $\text{SO}_2$ ; also ein Verlust von 0,31%, was für die verwandten 40 ccm Sulfitlösung 0,012 g Manko an schwefliger Säure bedeutet. Wären dieselben nach der Gleichung:

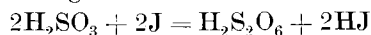


in Verlust geraten, so hätten sich 2 mg Schwefel ausscheiden und durch Trübung in den 70 ccm Flüssigkeit verraten müssen.

Noch deutlicher ist das folgende Beispiel: beim Titrieren von 10 ccm einer Sulfitlösung von 1,846%  $\text{SO}_2$  mit 40—50 ccm Jodlösung und etwas Salzsäure, also wieder bei einem Gesamtvolumen von etwa 70 ccm, findet Volhard, wenn er Jod zum Sulfit gibt, nur 1,408% statt 1,846%. Der Verlust beträgt also hier nicht weniger als 0,0438 g  $\text{SO}_2$ ; hier hätten 7,3 mg Schwefel zur Abscheidung kommen müssen, natürlich unter sehr starker milchiger Trübung.

Einer solchen tut aber Volhard nie Erwähnung, und auch ich habe bei den mannigfachen Titrationsreihen von schwefliger Säure, Bisulfiten und Sulfiten niemals das Auftreten von freiem Schwefel beobachten können. Es dürfte also mit der von Volhard gedachten Reaktion ähnlich sein, wie mit der von Bunsen angezogenen: Sie findet wohl in konzentrierten Lösungen statt, nicht aber bei den Verdünnungen, wie sie bei Titrationsreihen üblich sind.

Die Frage, was eigentlich aus der schwefligen Säure bei den fehlerhaften Titrierungen wird, bleibt damit freilich wieder offen. Der nicht fernliegende Gedanke, es gehe ein Teil der schwefligen Säure in Dithionsäure über:



geradeso wie zu Thiosulfat quantitativ durch Jod in tetrathionsaures Salz umgesetzt wird, ist von Volhard schon nachgeprüft worden. Seine Versuche lehrten, daß Dithionsäure unter diesen Umständen auch nicht in Spuren entsteht.

Zu einer mit allen Erfahrungen im Einklang stehenden Erklärung der Jodverluste kommt man aber, wenn man die schon oben erwähnte Beobachtung in Rücksicht zieht, daß schweflige Säure ein überraschend großes

Bestreben zur Oxydation zeigt im Augenblick, wo sie in ein Salz übergeht oder aus einem solchen in Freiheit gesetzt wird, und wenn man sich ferner vor Augen hält, daß schweflige Säure auch aus sehr verdünnten Lösungen mit großer Leichtigkeit und Geschwindigkeit abdunstet. In der Tat ist es praktisch beinahe unmöglich, eine wässrige Lösung von schwefliger Säure so zu verdünnen, daß man nicht, wenn man unter Umrühren Jodlösung zutropfen läßt, den Geruch der schwefligen Säure wahrnehmen könnte, der beste Beweis dafür, daß sich gewisse Mengen verflüchtigen und damit auch der Jodtitration entziehen.

Ob nun bei der Jodtitration schweflige Säure sich auf Kosten der Luft statt des Jods oxydiert, oder ob sie durch Abdunsten der Titration entgeht, oder ob beides nebeneinander geschieht, das lehrt einfach eine Nachtitration des Reaktionsproduktes mit Natronlauge. Bleiben wir der Einfachheit wegen bei dem oben genannten Erfahrungsbeispiel: 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$  verbrauchten nur 17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J.

Ist das Manko von 3 ccm J auf Verdunsten zurückzuführen, so muß eine Nachtitration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge wie schon gesagt  $2 \times 17 = 34$  ccm ergeben.

Ist das Manko durch Oxydation von schwefliger Säure mittels Luft zu erklären, so muß die Nachtitration  $20 + 17 = 37$  ccm ergeben. Das war oben der Fall.

Trägt an dem Manko teilweise Verdunstung, teilweise Oxydation die Schuld, so muß die Nachtitration Werte zwischen 34 und 37 liefern; die Zahl kann niemals niedriger sein, als das Doppelte des Jodverbrauchs und niemals höher, als schweflige Säure und Jod zusammen beitragen.

Hunderte von Versuchen, in allen möglichen Verdünnungen mit schwefliger Säure, Bisulfiten und Sulfiten haben nun unwiderleglich erwiesen, daß das Manko an Jod manchmal seine Erklärung findet ausschließlich in Verdunstungsverlusten, so stets, wenn man nicht allzu verdünnte Lösungen von freier schwefliger Säure unter Zutropfen von Jod titriert — daß es seltener veranlaßt ist ausschließlich durch Oxydation der schwefligen Säure, so in dem oben näher dargelegten Falle —; meist aber kommen beide Verlustquellen zusammen vor, so in der Regel, wenn man Sulfit oder Bisulfit und Jod titriert.

Ausführlichere Mitteilung über diese Fragen denke ich später an anderem Orte zu geben; hier genügt die Feststellung, daß die Titrationen von schwefliger Säure, Bisulfiten und Sulfiten stets absolut genau ausfallen, wenn man letzteres in die Jodlösung, und zwar

unter die Oberfläche derselben bringt. Und ferner, daß man schweflige Säure mit Alkalien, selbst wenn man sie unter letztere einlaufen läßt, nie genau titrieren kann.

Kehren wir nun nach diesen, leider notwendigen Abwegen wieder zu unseren Normallösungen zurück. Wir haben gesehen, daß man mit Hilfe von  $\frac{1}{20}$ -n. schwefliger Säure nicht nur die jodometrischen, sondern auch die alkalimetrischen Flüssigkeiten einstellen und kontrollieren kann; ich hätte nun gern auch die dritte große Gruppe direkt auf schweflige Säure bezogen, nämlich das Permanganat und damit das in der organischen Technik so viel angewandte Nitrit. Hier schien sich eine Möglichkeit zu bieten in einer Angabe von Lunge, die sich schon durch mehrere Auflagen seines Handbuches der Sodaindustrie zieht, daß man nämlich schweflige Säure geradeso wie mit Jodlösung auch mit Permanganat titrieren könne. Leider fand sich bei näherer Untersuchung, daß die Angabe unrichtig ist. Tröpfelt man zu 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$  unter Umschwenken allmählich  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ , so tritt freilich sehr schöne Entfärbung ein, und zum Schluß färbt ein einziger Tropfen die ganze Flüssigkeit rot; aber dann sind nicht 25 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht, wie man erwarten sollte, sondern nur etwa 22. Zudem verschwindet die Rotfärbung nach einigen Augenblicken und macht einer kaffeebraunen Trübung Platz.

Gibt man vor der Titration 5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure hinein, so ändert das auch nichts am Ergebnis. Verdunstung oder Luftoxydation tragen an diesem großen Fehler nicht die Schuld; denn eine Jodtitration unter gleichen Verhältnissen liefert allerdings nicht die verlangten 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J., aber doch wenigstens 24—24,5. Einlaufenlassen der schwefligen Säure in das Permanganat nützt nichts; denn dabei scheidet sich, selbst wenn man vorher ziemlich stark mit Schwefelsäure versetzt hat, stets Mangansuperoxyd aus. Ich vermute, daß bei diesen Reaktionen ein erheblicher Teil der schwefligen Säure gar nicht zu Schwefelsäure oxydiert wird, sondern unter dem Einfluß von intermediär entstandenem Mangansuperoxyd in Dithionsäure übergeht. Jedenfalls ist eine Titration von schwefliger Säure mit Permanganat nicht einmal annähernd möglich.

Glücklicherweise gelingt es aber auf einem einfachen Umwege, beide aufeinander titrimetrisch zu beziehen, indem man nämlich durch Permanganat aus angesäuerter Jodkaliumlösung sein Äquivalent an Jod in Freiheit setzt und dies dann mit schwefliger Säure titriert.

Diese Reaktion, welche zuerst von Vol-

hard<sup>1)</sup> benutzt wurde, um Permanganat und Jod aufeinander einzustellen, ist von unübertrefflicher Genauigkeit. Die Ausführung gestaltet sich im Anschluß an die Titerstellung der Jodlösung mittels  $\frac{1}{20}$ -n. schwefliger Säure besonders einfach, indem die Flüssigkeit, welche aus 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$ -Lösung und 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J entsteht, bereits eine schwefelsaure Jodkaliumlösung darstellt. Man setzt zu ihr direkt 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  (enthaltend im Liter 0,8 g wirksamen Sauerstoff); die rote Permanganatfärbung verschwindet augenblicklich und macht der braunen Jodfärbung Platz; nunmehr läßt man nochmals 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$ -Lösung unter die Flüssigkeit laufen. Der letzte Tropfen bringt wiederum die Jodfärbung zum Verschwinden, wenn die Permanganatlösung die richtige Stärke besaß. Bleibt aber Jod übrig, so ist die Permanganatlösung zu stark, um wieviel, lehrt eine Titration des Jodrestes mit Thiosulfat. Tritt die Entfärbung schon ein, bevor alle schweflige Säure eingelaufen ist, so ist das Permanganat zu schwach. In diesem Falle tröpfelt man so lange Permanganat nach, bis die gelbe Jodfärbung eben wieder erscheint. Der Fehler, welchen man hierbei macht, indem man Jod (durch das Permanganat in Freiheit gesetzt) zur schwefligen Säure gibt, statt umgekehrt, fällt nicht in das Gewicht, wenn es sich, wie hier in der Regel, nur um wenige Tropfen Reagens handelt.

Um also in wenigen Worten nochmals einen Überblick des Gesagten zu geben, kann man in kürzester Frist  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung,  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat in folgender Weise auf ihre Richtigkeit prüfen:

Man stellt sich, wie beschrieben, 200 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$ , enthaltend im Liter 1,6 g  $\text{SO}_2$  her. Jetzt bringt man 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben von über 250 ccm Inhalt, hält diesen etwas schief und läßt aus einer Pipette, deren Ausflußspitze auf dem Boden des Kolbens an seiner tiefsten Stelle aufsteht, 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$  unter die Jodlösung laufen. Mit dem letzten Tropfen  $\text{SO}_2$  muß Entfärbung eintreten. Ist man über dem Farbton im Unklaren, so gibt man ein wenig Stärkelösung hinein; bei einiger Übung ist das aber nicht notwendig. Bleibt Jod übrig, ein Fall, der wohl selten eintreten wird, so ist die Jodlösung zu stark. Man nimmt dann den Überschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, welches zur Jodlösung stimmt, fort. Bleibt aber kein Jod übrig, so ist die Jodlösung entweder richtig oder zu schwach.

Man fügt daher, um ganz sicher zu sein, daß keine schweflige Säure im Überschuß vorhanden ist, noch einen kleinen Tropfen Jod hinzu und nimmt die dadurch entstandene Färbung wieder durch eine Spur schwefliger Säure fort. Färbt dieser eine Tropfen Jod nicht, so tröpfelt man mehr dazu, bis die Färbung auftritt; das Plus an Jod gegenüber den anfänglichen 25 ccm zeigt dann an, um wieviel die Jodlösung zu schwach ist.

Auf alle Fälle nimmt man zum Schluß die Gelbfärbung (oder bei Stärkezusatz Blaufärbung) wieder durch eine Spur schwefliger Säure fort, gibt dann einen Tropfen Methylorange hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Hierbei muß man genau 50 ccm verbrauchen, wenn das Alkali stimmt; und das ist stets der Fall, wenn es, wie oben beschrieben wurde, mit Chlorwasserstoff eingestellt ist.

Jetzt läßt man wieder in 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (oder in die Menge, welche vorher als richtig befunden wurde) 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$  einlaufen und stellt genaue Ausgleichung her. Darauf fügt man 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  hinzu, schwenkt um und läßt nochmals 50 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$  unter die Flüssigkeit ein. Es muß, wenn das Permanganat stimmt, wiederum vollkommen Entfärbung stattfinden; ein weiterer Tropfen Permanganat muß wieder Färbung hervorrufen. Tut er es nicht, so ist das Permanganat zu schwach; um wieviel, das zeigt die Menge an, welche man bis zum Eintritt der Färbung über die anfänglichen 25 ccm hinaus braucht. Tritt die Entfärbung nicht ein, so ist das Permanganat zu stark; um wieviel, das zeigt die Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat an, welche notwendig ist, um die Entfärbung hervorzurufen.

Alle diese vier Titrationen kann man mit Leichtigkeit in zehn Minuten ausführen; und innerhalb dieser Zeit ändert sich die Konzentration der  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{SO}_2$  Lösung im 200 ccm-Kolben nicht, wenn man die Vorsicht gebraucht, niemals auszugießen und die jeweils nötigen 50 ccm stets direkt mit der Pipette herausholt.

Mit größeren Konzentrationen, etwa  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$ , wird das Verfahren schon ein wenig unsicher, namentlich wenn man, wie es bei der Ausarbeitung der hier gegebenen Vorschriften nötig war, längere Versuchsreihen mit einer konstant zu haltenden Schwefligsäurelösung anstellen will. In solchen Fällen stellt man sich zweckmäßig eine größere Menge Lösung her, die man in einem Gefäß aufbewahrt, dessen Einrichtung ohne weitere Erklärung aus umstehender Zeichnung hervorgeht. In einer solchen Flasche kann man 1 Liter  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{SO}_2$ -Lösung stundenlang ohne Ände-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. 198, 333.

rung der Zusammensetzung aufbewahren, und man kann ihm sukzessive mindestens 500 ccm durch die Pipette entnehmen, bis man eine leise Abnahme der Stärke gewahrt wird.

Alles in allem wird die Einstellung von Jodlösungen mittels gewogener Mengen von schwefliger Säure wohl niemals Gemeingut aller Chemiker werden, was ich aber von der Einstellung der Alkalien mittels gewogener Mengen von Chlorwasserstoff erhoffe. Der Umstand, daß man fast 200 ccm Flüssigkeit gebraucht, mit dem Kolben also ein Gewicht von ziemlich 250 g festzustellen hat, um nur 0,32 g  $\text{SO}_2$  abzuwägen, ist un-leugbar störend; die

Beobachtungsfehler multiplizieren sich ganz anders, als beim Abwägen von  $\text{HCl}$ , wo man mit Leichtigkeit 3,65 g, wenn man will auch noch viel mehr, in nur 100 ccm Wasser unterbringt. Ich möchte daher zum Schluß eine einfache Methode angeben, Jodlösung und Natronlauge aufeinander zu beziehen, welche von jedermann anwendbar ist, der sich im Besitz einer Bombe mit flüssiger schwefliger Säure befindet. Dieselbe beruht darauf, daß man ungewogene Mengen einer Schwefligsäurelösung von unbekannter Konzentration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jod titriert und nachher weiter mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Sind beide genau  $\frac{1}{10}$ -normal, so muß natürlich gerade doppelt soviel Natronlauge gebraucht werden als Jodlösung.

Und zwar verfährt man hier, im Interesse der Bequemlichkeit, gegen alle Regeln so, daß man das Jod zur schwefligen Säure gibt. Dabei entzieht sich freilich ein Teil der letzteren der Titration, aber wie durch viele Versuche nachgewiesen wurde, ausschließlich durch Verdunstung. Fehler durch Oxydation der schwefligen Säure treten nur ein, wenn man Bisulfite und Sulfite mit Jod titriert, oder aber außerordentlich ver-

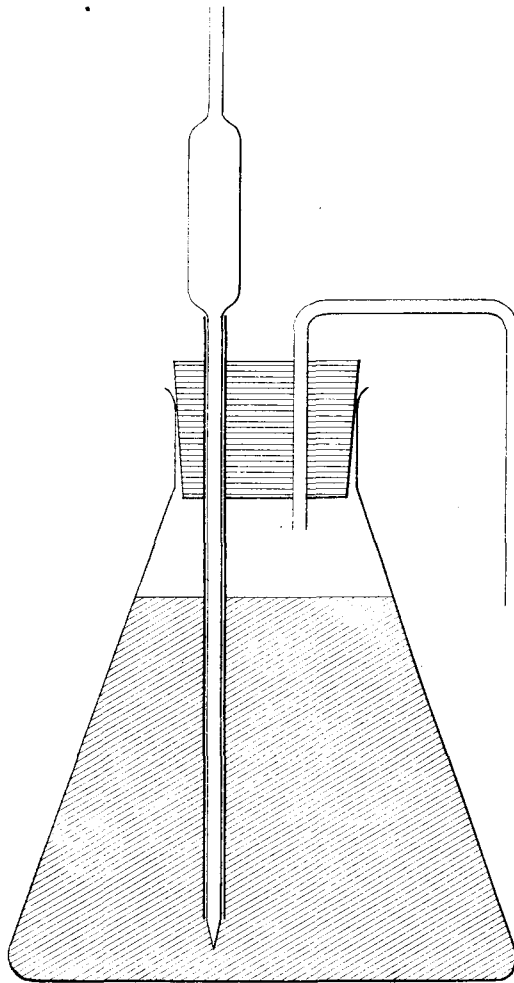
dünnte wässrige Lösungen von freier schwefliger Säure, die vielleicht  $\frac{1}{1000}$  normal sind. Eine  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SO}_2$ -Lösung dagegen braucht, wenn man zu 20 ccm davon  $\frac{1}{10}$ -n. Jod tropfen läßt, freilich keine 20 ccm, sondern nur etwa 19; aber die fehlenden 5%  $\text{SO}_2$  sind tatsächlich nur durch Verdunstung verschwunden; denn die Nachtitration mit Natronlauge zeigt genau das Doppelte des Jodverbrauchs, niemals mehr, was eine Oxydation der schwefligen Säure durch Luft beweisen würde.

Man läßt also durch eine beliebige Menge Wasser, sagen wir 100 ccm, einige Blasen  $\text{SO}_2$ -Gas treten, bis man meint, die Lösung könne ungefähr 0,32 g enthalten. Nun gibt man etwas Stärkelösung in einen kleinen Erlenmeyerschen Kolben, setzt etwa 10 ccm dieser Schwefligsäurelösung zu, titriert durch Zutropfen von  $\frac{1}{10}$ -n. Jod und sorgt, indem erforderlichenfalls noch etwas  $\text{SO}_2$ -Lösung nachgegeben wird, dafür, daß man zwischen 20 und 25 ccm Jod verbraucht. Ist die Blaufärbung eingetreten, so setzt man einen Stopfen auf und schüttelt um, damit nicht etwa geringe Mengen von  $\text{SO}_2$ -Gas, die über der Flüssigkeit schweben möchten, sich der Reaktion entziehen. Zum Schluß nimmt man die Blau-

färbung durch einen kleinen Tropfen Schwefligsäurelösung fort, setzt Methylorange zu und titriert mit Natronlauge.

In Zeit von fünf Minuten kann der ganze Versuch zu Ende sein. Findet man nicht genau doppelt soviel Natronlauge wie Jod, so ist eine der beiden Lösungen falsch.

Man versuche aber nicht, was nahe genug liegt, dies Verfahren zu ändern, indem man gasförmige schweflige Säure durch ein kapillares Rohr direkt in Jodlösung leitet; denn es gelingt kaum, den Moment abzu-passen, wo die Jodlösung gerade farblos wird. Leitet man aber weiter schweflige Säure ein,





so wird die Lösung wieder gelb, und diese Gelbfärbung rührt nicht von Jod her, da Stärke nicht gebläut wird, sondern von Schwefel. In diesem Fall tritt wirklich unter dem Einfluß der konzentrierten schwefligen Säure die Reaktion ein, welche Volhard zur Erklärung der Vorgänge bei der Jodtitration heranzog: schweflige Säure wird durch Jodwasserstoff zu Schwefel und Schwefelsäure umgesetzt.

Also nur mit wässriger schwefliger Säure gelingt die Einstellung der Jodlösung auf Natronlauge und, wohl bemerkt, nur mit frisch hergestellter. Alte Lösungen enthalten zwar sehr wenig, aber doch merklich Schwefelsäure, brauchen also zuviel Natronlauge.

Hat man seine Natronlauge auf Chlorwasserstoff eingestellt, danach, wie soeben beschrieben, die Jodlösung gerichtet, so stellt man auf diese das Thiosulfat ein. Und auf letzteres stellt man das Permanganat, indem man, nach Volhards Vorschlag, zu einer abgemessenen Menge Permanganatlösung ein wenig Salzsäure oder Schwefelsäure, dann so viel Jodkalium gibt, daß das freiwerdende Jod gelöst bleibt und nun mit Thiosulfat auf Entfärbung titriert. Hier ist nur darauf zu achten, daß man keine unnötig große Mengen Säure anwendet; auf 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  sind 5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n.  $\text{HCl}$  vollkommen ausreichend. Bei allzu saurer Reaktion braucht man nämlich deutlich merkbare Mengen von Thiosulfat zu wenig; offenbar geht da nicht alles Thiosulfat unter Verschwinden von je einem Atom Jod in tetrathionsaures Salz über, sondern ein Teil zerfällt in Schwefel und schweflige Säure, und letztere verbraucht je zwei Atome Jod.

Vermeidet man aber solchen unnötigen Säureaufwand, so ist die Volhardsche Titrierung des Permanganats mit Thiosulfat geradezu absolut genau; und da ferner auch die Umsetzung des Jods mit wässriger Schwefligsäurelösung, die Titration dieser Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge, das Einstellen der Natronlauge mit gewogenem Chlorwasserstoff bei einiger Aufmerksamkeit so gut wie fehlerlos verlaufen, so zweifle ich nicht daran, daß man mit Hilfe dieser Vorgänge auch die Atomgewichte von Jod, Mangan, Sauerstoff und Schwefel genau auf das Atomgewicht des Chlors beziehen können. Doch will ich diese Arbeit Berufeneren überlassen und nur erwähnen, daß ein von Merck bezogenes chemisch reines Jod durch Abwägen von 12,7 g und Lösen zum Liter direkt eine stimmende  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung gab. Kaliumpermanganat, ebenfalls von Merck, in berechneter Menge, nämlich 3,16 g zum Liter gelöst, lieferte eine Lösung, die um 0,8% zu schwach war.

## Bericht über die Fortschritte der Lack- und Firnisindustrie.

Von R. SCHICK.

(Eingeg. d. 25./1. 1904.)

Die Produkte der Lack- und Firnisindustrie haben im vergangenen Jahre im großen und ganzen guten Absatz gefunden, nur waren die für Lacke erzielten Preise in Anbetracht der immensen Preissteigerung der verarbeiteten Rohmaterialien im allgemeinen ziemlich niedrige. Bei andauernd hohen Kopalpreisen waren für Terpentinöl und vor allen Dingen für Schellack Haussen zu verzeichnen, wie sie seit langer Zeit nicht dagewesen sind oder überhaupt noch nicht beobachtet wurden. Sehr erklärlich ist es, daß unter diesen Umständen vielfach Verfäschungen vorkommen, und daß das Suchen nach Ersatzmitteln sehr lebhaft betrieben wird. Terpentinölsurrogate findet man in großer Anzahl auf dem Markte vor, zum größten Teil sind dieselben Petroleumdestillate, die nie imstande sein werden, das Terpentinöl wirklich zu ersetzen. Auch das immermehr in der Lackindustrie zur Verwendung kommende Kolophonium hat eine wesentliche Preissteigerung erfahren, die nach Aussage der Importeure noch nicht ihren Höhepunkt erreicht haben soll. Das einzige Material, bei dem ein Preisrückgang zu verzeichnen war, ist das Leinöl.

Wesentliche technische Fortschritte in der Lack- und Firnisfabrikation sind im letzten Jahre nicht zu konstatieren — wenigstens sind solche nicht an die Öffentlichkeit gekommen. Die bekanntgewordenen Neuerungen beziehen sich in der Hauptsache auf Untersuchung der zu verarbeitenden Rohstoffe und die dabei in Frage kommenden analytischen Methoden.

So berichtet E. v. Neander<sup>1)</sup> über eine einfache Untersuchungsmethode für Leinölfirnisse. Verfasser bestimmt die Refraktion im Zeißschen Butterrefraktometer und stellt für reine Leinölfirnisse eine Norm von 87—88° bei 25° auf. Zu bemerken ist, daß die refraktometrische Firnisuntersuchung absolut nicht neu ist, da schon Hefelmann und Mann<sup>2)</sup> Refraktionen von Firnis veröffentlichten. Die von diesen Autoren gefundenen Zahlen wurden später von Weger<sup>3)</sup> als nicht für alle Fälle geltend befunden. Über Leindotteröl und sein Verhalten hinsichtlich der Trockenkraft in Gemischen mit Leinöl schreibt Andrés<sup>4)</sup>. J. J. A. Wijs<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1903, 52.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralh. 1895, 48.

<sup>3)</sup> Diese Z. 1899, 297.

<sup>4)</sup> Chem. Revue 1903, 199.

<sup>5)</sup> ibid. Ref. 1903, 179.