

Wasserstoffzahlen innerhalb der Fehlergrenzen mit diesen Werten harmonisieren, während die Kohlenstoffzahlen beträchtlich höher, die Stickstoffzahlen niedriger sind. Einem höheren C-Gehalte entspricht in der Regel ein niedrigerer N-Gehalt. Nur bei einem der analysierten Produkte (Nr. 28) stimmen die gefundenen Zahlen genügend mit den Werten des Nitrosites „c“ überein, so daß es als identisch mit diesem angesehen werden könnte. Ich nehme vorläufig an, daß die nach den Angaben Webers erhaltenen Produkte Gemische des Harriesschen Nitrosites „c“ mit wechselnden Mengen von Oxydationsprodukten sind. Nach den Angaben Webers soll das zur Darstellung des Dinitroproduktes benutzte Material mit Aceton erschöpfend extrahiert und deshalb von acetonlöslichen, Sauerstoff enthaltenden Produkten vollkommen befreit sein. Da jedoch das einwirkende Gas nicht reines N_2O_4 , sondern ein Gemisch von zwei Molekülen N_2O_4 und einem Molekül O_2 ist, und die Oxydierbarkeit der verschiedenen Kautschuksorten erfahrungsgemäß sehr verschieden ist, wäre es sehr wohl denkbar, daß während der Einwirkung des Gasgemisches wechselnde, bei den bestimmten Kautschuksorten wahrscheinlich ziemlich konstante Mengen von Sauerstoffadditionsprodukten gebildet werden, die in Aceton löslich und nicht mehr oder in vermindertem Grade nitrosierbar sind. Diese Sauerstoffadditionsprodukte würden natürlich beim Auflösen des Nitrosits in Aceton und Ausfällen mit Wasser beim Nitrosit verbleiben und mit ihm zur Wägung gelangen.

Es wird nun zunächst meine Aufgabe sein, zu untersuchen, ob sich nach den Angaben von Harries aus den gleichen Proben Produkte erhalten lassen, die eine größere Konstanz in ihrer Zusammensetzung aufweisen.

Spandau.

Laboratorium der chemischen Fabrik
Max Fränkel & Runge.

Zur Wertbestimmung des Natriumhydrosulfits.

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.)

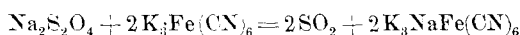
Von A. BINZ und H. BERTRAM.

(Eingeg. d. 30.12. 1904.)

Vor zehn Jahren teilte E. H. Ekker mit¹⁾, die Oxydation von Natriumhydrosulfit durch Ferricyankalium eigne sich zur titrimetrischen Bestimmung des ersteren. Ein Tropfen Ferrosalzlösung dient als Indikator, indem der geringste Überschuß an rotem Blutlaugensalz Turnbulls Blau entstehen läßt.

Diese Methode, obwohl von bestechender Eleganz, blieb lange Zeit hindurch unbeachtet, bis vor kurzem A. R. Frank auf ihre Vortrefflichkeit hinwies²⁾. Allerdings fehlte bis jetzt der strenge Nachweis ihrer Gültigkeit. Ekker löste gewogene Mengen reinen Zinks in Bisulfit,

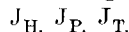
titrierte mit Ferricyankalium und fand unter der Annahme, daß sich quantitativ nach Bernthsens Gleichung³⁾ Hydrosulfit gebildet habe, das Reaktionschema:



Die Versuche wurden sehr sorgfältig durchgeführt, indessen entspricht die von Ekker zugrundegelegte Bildungsgleichung des Hydrosulfits nach Bernthsens Angabe nur dem primären Reaktionsverlauf, da bei genügend langem Stehen nicht 50, sondern nahezu 60% des Schwefels in Hydrosulfit verwandelt werden. Zudem ist die Hydrosulfitdarstellung unter quantitativer Realisierung eines bestimmten Reaktionsverlaufs bekanntlich schwierig. Aus diesen Gründen erschien eine Bestätigung des Ekkerschen Reaktionsschemas erwünscht, und diese haben wir auf zweifache Weise zu erbringen versucht⁴⁾.

1. Vergleich der Ekkerschen Methode mit der jodometrischen von Bernthsen⁵⁾.

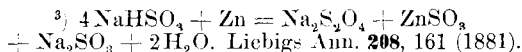
Letztere Methode gestattet die Bestimmung des Hydrosulfits, Pyrosulfits, Sulfats und Thiosulfats im technischen Natriumhydrosulfit. Man verfährt wie folgt: 0,2700 g Hydrosulfitpulver B. A. S. F. wurden eingetragen in 100 ccm luftfreier mit 1 g Natriumbicarbonat versetzter Jodkaliumlösung, die 120,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung entsprachen. Hier wie bei allen folgenden Versuchen wurde das Wasser durch mehrstündiges Auskochen und Erkaltenlassen in einer Wasserstoffatmosphäre nach Möglichkeit entlüftet. Durch Rücktitrieren mit Thiosulfat ergab sich, daß zur Oxydation von 100 T. des Natriumhydrosulfits 404,9 T. Jod verbraucht worden waren. Bezeichnet man die durch Hydrosulfit, Pyrosulfit und Thiosulfat in Reaktion gesetzten Jodmengen mit



so ergibt sich für 100 T. Substanz

$$J_H + J_P + J_T = 404,9. \quad (1)$$

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurden 0,5040 g Hydrosulfitpulver mit Soda und Salpeter geglüht. Es fanden sich 1,3265 g $BaSO_4$ entsprechend 36,13% Schwefel. 0,2060 g, nach Carius behandelt, lieferten 0,5400 g $BaSO_4$, entsprechend 35,97% Schwefel. Wählt man für den Schwefel des Sulfats, Hydrosulfits, Pyrosulfits und Thiosulfats wiederum die Anfangsbuch-



⁴⁾ Die Veranlassung zu dieser Arbeit boten Versuche auf dem Hydrosulfitgebiete, über die demnächst berichtet werden soll, ferner das Studium der so merkwürdigen oxydierenden Wirkung gewisser Organsäfte, speziell des Harnes, mit denen H. Bertram im hiesigen Institut bestraft wurde. Die bisher dabei angewandte Methode (vgl. C. Binz, Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakologie **34**, 275 [1895], C. Binz und C. Laar, ibid. **41**, 179 [1898]) bestand in der Bestimmung der in Arsensäure umgewandelten arsenigen Säure und war sehr mühsam. Auf Vorschlag des einen von uns (A. B.) wurde mit Erfolg Natriumhydrosulfit zu den Versuchen verwendet.

⁵⁾ Liebigs Ann. **208**, 162 (1881).

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 36 (1894).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 451 (1904).

staben dieser Salze als Indices, so ist für 100 T. Substanz im Mittel:

$$S_S + S_H + S_P + S_T = 36,05. \quad (2)$$

2,6795 g Hydrosulfitpulver wurden 15 Minuten lang mit 30 ccm 18%iger Salzsäure im Kohlensäurestrom erhitzt. Der Rückstand ergab 0,1016 g BaSO₄. Demnach ist für 100 T. Substanz $S_S = 0,517$.

0,2460 g Hydrosulfitpulver wurden in alkalische Jodlösung eingetragen und nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur vollkommenen Oxydation mit noch einigen Tropfen Jodlösung versetzt. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak wurde kalt mit Baryumchlorid gefällt. Der Niederschlag betrug nach dem Auswaschen mit Salzsäure 0,6300 g entsprechend 35,16% Schwefel. 0,1680 g Hydrosulfit in derselben Weise mit Jod ohne Alkali oxydiert, gaben 34,49% Schwefel. Anschließend war eine geringe Menge schwefliger Säure entwichen. Demnach ist:

$$S_S + S_H + S_P = 35,16. \quad (3)$$

Die Differenz von (2) und (3) ergibt $S_T = 0,89$, und daraus berechnet sich $J_T = 1,76$. Zieht man das von (1) ab, so folgt:

$$J_H + J_P = 403,14. \quad (4)$$

Ferner gibt die Subtraktion der für S_T und S_S gefundenen Werte von (2):

$$S_H + S_P = 34,64. \quad (5)$$

Die Bernthsensche Gleichung (Liebigs Ann. 208, 163) ergibt durch Umformung:

$$S_H = \frac{32}{127} (J_H + J_P) - 2(S_H + S_P). \quad (6)$$

Durch Einsetzung von (4) und (5) läßt sich die Menge des Hydrosulfitschwefels berechnen.

Die Rechnung setzt selbstverständlich voraus, daß die Bernthsensche Formel $Na_2S_2O_4$ für das Natriumhydrosulfit die richtige ist, was nach den vielfachen Bestätigungen⁶⁾ nicht mehr bezweifelt werden kann.

Im ganzen findet man so:

Verbindungsform des Schwefels	Schwefelgehalt in % d. analys. Substanz	Schwefelgehalt in % d. Gesamt- schwefels
Hydrosulfit	32,59	90,40
Pyrosulfit	2,06	5,71
Thiosulfat	0,89	2,46
Sulfat	0,52	1,44

Es ist unentschieden und für die Analyse gleichgültig, inwieweit das Pyrosulfit in Bisulfit oder Sulfit übergegangen ist.

O. Brunck⁷⁾ gibt den Gehalt des Hydrosulfitpulvers Badische Anilin- und Soda-Fabrik

⁶⁾ Nabl, Wiener Monatshefte 20, 679 (1899), Bernthsen u. Bazlen, Berl. Berichte 33, 126 (1900), J. Meyer, Z. anorg. Chem. 34, 32 (1903), Moissan in Wits u. Pulvermachers Ber. über d. fünften intern. Kongreß f. angew. Chem. 1, 84 (1904).

⁷⁾ Liebigs Ann. 336, 298 (1904).

zu 96% an. Das von uns benutzte Präparat hatte mehrere Monate in unverschlossenen Gefäßen gestanden und daher etwas abgenommen. Immerhin ist der Verlust in Anbetracht der bekannten Empfindlichkeit von gelöstem Hydrosulfit gegen Sauerstoff erstaunlich gering.

Zum Vergleich der Ekkerschen Methode mit der vorigen wurde Ferrieyankalium nach zweimaligem Umkristallisieren in luftfreiem Wasser gelöst⁸⁾.

Das abgewogene Hydrosulfit befand sich zusammen mit einem Tropfen einer verd. Ferrosulfatlösung in einem zuerst evakuierten und dann mit reiner Kohlensäure gefüllten Kolben und wurde rasch mit etwas weniger als der voraussichtlich notwendigen Menge der Titerflüssigkeit übergossen. Dann wurde unter Umschütteln bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Dabei stak die Spitze der Bürette in einem Stopfen, durch den Kohlensäure einströmte. Die zwei letzten Titrationen fanden unter Evakuieren statt⁹⁾.

Die Resultate waren:

Substanz	K ₃ FeCy ₆ -Gehalt von 11 Titerlösung	Verbrauchte Titerlösung	Entsprechend Hydrosulfit- schwef. ber. in % des Gesamt- schwefels
g	g	ccm	
0,3080	79,68	13,0	90,74
0,3085	79,68	13,0	90,60
0,6105	79,68	25,7	90,50
0,4190	79,99	17,1	87,83
0,4025	79,99	16,9	90,63
0,3730	79,99	15,1	87,09
0,3815	79,99	15,5	87,70

Da bei der Wasserstrahlevakuation die Luft nicht vollkommen entfernt wird, so ist der Abfall in den beiden letzten Zahlen nicht auffallend, besonders da festes Hydrosulfit sich nur langsam löst, und man darum beim Titrieren gut schütteln muß. Aber auch einer der Werte, die beim Durchleiten von Kohlensäure erhalten werden, ist offenbar fehlerhaft. Wir führen das darauf zurück, daß trotz aller Vorsicht doch beim Beschießen des Reaktionsgefäßes Luft eingedrungen war. Die meisten Werte indessen entsprechen gut dem jodometrisch gefundenen.

⁸⁾ Ein solches Präparat ist rein genug, um als Urmaß verwendet zu werden. Man kann es aber auch nach E. Schmidt (Pharmaz. Chem. II, 650, 2. Aufl. Braunschweig 1889/90) titrieren: 0,5—1 g des Salzes werden mit 1—2 g Jodkalium gelöst, worauf man mit Salzsäure stark sauer macht. Um Rückersetzung des entstandenen Ferrieyankaliums durch das ausgeschiedene Jod zu verhindern, setzt man einen Überschuß von reinem Zinksulfat zu, stumpft die freie Säure mit Natriumcarbonat ab, ohne daß die Reaktion alkalisch wird, und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Auf diese Weise fanden sich 7,949 g im Liter nach Abwägen von 7,999 g.

⁹⁾ Titrationen im Vakuum wurden zuerst von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ausgeführt, vgl. A. Binz: Über Indigoanalyse, Ber. üb. d. 5. internat. Kongr. f. angew. Chem. 2, 842 (1904) und A. Binz und A. Kufferath, Färber-Ztg. (Lehne) 14, 225 u. Chem. Centralbl. 1903, II, 398.

2. Vergleich der Ekkerschen Methode mit dem Indigoverfahren.

Die Titration mit sulfuriertem Indigo ist in der Technik üblich und hat die Einstellung mit ammoniakalischer Kupferlösung ersetzt, seit man reinen Indigo als Urmaß hat¹⁰⁾.

Wir bedienten uns alkalischer Lösungen eines ursprünglich 62%igen Hydrosulfits, das indessen durch längeres Stehen unter Äther jedenfalls etwas abgenommen hatte. Eventuelle Fehler der Ekkerschen Methode mußten also hier besonders ins Gewicht fallen. Die Apparatur war die im Indigobuch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf Seite 30 vorgeschriebene.

Die Resultate waren:

Indigodisulfosäure (1 g Indigo, 30 ccm konz. Schwefels. in 1 l) ccm	Hydrosulfit ccm	entspricht g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im Liter
25	11,3 in CO_2	2,938
25	11,3 in CO_2	2,938
25	11,3 im Vakuum	2,938

Das Hydrosulfit floß zum sulfurierten Indigo; verfährt man umgekehrt, so macht sich selbst bei raschem Titrieren die Zersetzung der hydroschwefligen Säure durch Schwefelsäure bemerkbar.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung enth. 16,66 g in 1 l ccm	Hydrosulfit ccm	entsprechend g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im Liter
3,2	5 in CO_2	2,818
10,1	15 "	2,965
9,9	15 "	2,906
13,1	20 "	2,884
13,1	19,5 "	2,958
17	25,2 "	2,970
17	25,5 im Vakuum	2,935

Bei den vier ersten Titrationen floß die Ferrieyankaliumlösung zum Hydrosulfit, bei den drei letzten war es umgekehrt. Es ist in diesem Falle ziemlich gleichgültig, wie man verfährt, jedoch läßt sich der Umschlag von farblos nach blau schärfer beobachten, wie die Überführung des Turnbullschen Blaus in seine weiße Reduktionsstufe.

Zur weiteren Kontrolle wurde noch eine verdünntere Hydrosulfitlösung untersucht. Sie enthielt in 1000 ccm nach Ekkers Methode 0,849 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, nach der Indigomethode 0,897 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Wir halten es einstweilen für Zufall, daß die Zahlen der Indigomethode weniger schwanken als die der Ekkerschen. Jedenfalls wird die Brauchbarkeit der letzteren durch unsere Versuche dargetan. Sie hat den großen Vorteil, daß die Reaktion durch etwa eindringenden

Sauerstoff nicht wie bei der Indigokarminreaktion rückläufig wird. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Titersubstanz schon in 4 T. kalten Wassers löslich ist, so daß die Luft im Wasser nicht wesentlich stört, wenn sie durch Auskochen möglichst entfernt wurde. Dagegen darf man beim sulfurierten Indigotin eine gewisse Konzentration nicht überschreiten; sonst steigt auch die Konzentration der Schwefelsäure, mit der sulfuriert wurde, und dadurch kann das Hydrosulfit während der Titration zersetzt werden. Neutralisiert man aber die Schwefelsäure, so fällt leicht indigodisulfosaures Natrium aus. Infolgedessen bedarf man bei der Indigomethode größerer Wassermengen, und damit wächst natürlich die Gefahr, daß Sauerstoff in Lösung bleibt.

Voraussetzung zum Gelingen der Analyse mit Ferrieyankalium, ist natürlich neutrale oder saure Reaktion beim Ende der Titration, denn in Alkali löst sich Turnbulls Blau auf. Im allgemeinen wird die bei der Reaktion entstehende schweflige Säure genügen, um die Natronlauge, in der man Hydrosulfit zu lösen pflegt, abzustumpfen.

Sollte aber das Hydrosulfit sehr stark alkalisch sein, so ist es notwendig, die Alkalität nach Zugabe von Formaldehyd zu bestimmen¹¹⁾, und dann vor der Titration so viel Essigsäure hinzuzufügen, daß Curemapapier nur noch leicht gebräunt wird.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Ferrieyankaliummethode ist ferner, daß die Begleitkörper des technischen Hydrosulfits während der Titration nicht auf die Titersubstanz oder den Indikator einwirken. Das trifft für Sulfat, Thiosulfat und Sulfit zu. Nun kann aber aus Hydrosulfit schon in der Kälte Sulfid entstehen¹²⁾, und wenn man Natronlauge nach Zugabe von Hydrosulfit unter Vorlage von Bleiacetat destilliert, so geht zunächst reines Wasser über, bald aber kommt, wie wir gefunden haben, selbst bei starker Alkalität Schwefelwasserstoff¹³⁾. Dieselbe Reaktion wird langsam auch ohne Erwärmen von statten gehen, man hat also bei längerem Stehen von alkalischem Hydrosulfit Sulfidbildung zu gewärtigen, was sich dann durch die Farbe der Blei- oder Kadmiumniederschläge wird erkennen lassen. Erhält man kein reines Weiß, sondern ein mit Schwarz oder Gelb gemischtes, so kann die Ekkersche Methode keine scharfen Resultate geben, denn Ferrieyankalium wird durch Schwefelnatrium reduziert, und Turnbulls Blau ist gegen Schwefelwasserstoff nicht unempfindlich. —

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sprechen wir für die liberale Überlassung von Hydrosulfitpulver unseren besten Dank aus.

¹¹⁾ A. Binz, Z. f. Farb- u. Text.-Ind. **2**, 24 (1904).

¹²⁾ Bernthsen, Liebigs Ann. **208**, 149, und J. Meyer, Habilitationsschrift S. 43. Breslau 1903.

¹³⁾ Das Resultat ist dasselbe, auch wenn man in einem Strom von reinem Wasserstoff destilliert.

¹⁰⁾ Vgl. Indigobuch, Badische Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen 1900, 26.