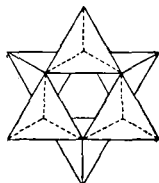
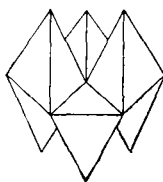


Noch ärger steht es mit der *Vau bel* sehen Formel, in der die H-Atome auf zwei besondere Ebenen verteilt sind. Nachdem *Perkin*<sup>49a)</sup> entgegen der Vermutung *Thieles* an der Methylcyclohexylidenessigsäure gezeigt hat, daß asymmetrische Verteilung der Atome im Molekül optische Aktivität veranlassen kann, sind nach *Vau bel* sogar optisch aktive Benzolderivate möglich.



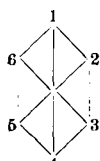
Sachse



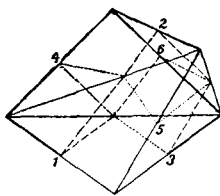
Vau bel

Außerdem erscheinen nach *Vau bel* aber die COOH-Gruppen der Phthalsäure in Fumarsäurestellung, was sicher falsch ist, denn gerade die Phthalsäuren und nicht die Stellungsisomeren liefern Anhydride. Endlich könnte sowohl nach *Baeyers* als auch nach *Vau bel*s Formel Hydrierung nur an einem einzigen, statt, wie beobachtet, an mindestens zwei C-Atomen stattfinden.

Auch das Modell von *Sachse*, das besonders *Thieles* Anschauungen zum Ausdruck bringt<sup>50)</sup>, erlaubt die Existenz optisch aktiver Benzolderivate und ist deshalb vorläufig nicht unbedenklich anzuerkennen. Immerhin besitzt die Formel Vorzüge gegenüber den beiden vorigen.



Projektion



Diamant

Eine geistreiche Darstellung der Diagonalförmel, die zugleich die Bildung von Benzol aus Acetylen erklärt, ist die Stereoformel von *Diamant*<sup>51)</sup>. Die Kohlenstoffe liegen auf den Mitten der freien Kanten eines Doppeltetraeders, ein jedes ist mit drei anderen einfach verbunden. Allerdings erlaubt auch diese Formel stereoisomere und optisch aktive Derivate, ein Mangel, der überhaupt den meisten Raumformeln, unter anderen auch denen von *Thomson* und *Collie* anhaftet. [A. 68.]

## Natriumthiosulfat als Ur-titersubstanz in der Alkalimetrie.

VON WALTER FELD, Linz a. Rh.

(Eingeg. 18.4. 1911.)

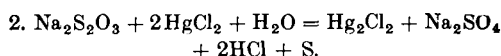
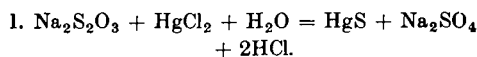
In dieser Z. 24, 290ff. (1911) habe ich eine Methode erwähnt zur Bestimmung von Thiosulfaten

<sup>49a)</sup> Liebig's Ann. 365, 266 (1909); J. Chem. Soc. Lond. 95, 1789 (1909), Liebig's Ann. 371, 180 (1910).

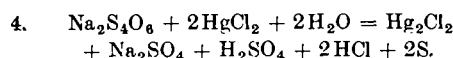
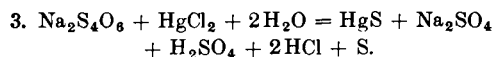
<sup>50)</sup> Vgl. oben.

<sup>51)</sup> Chem.-Ztg. 1894, 157.

und Polythionaten nebeneinander. Diese Methode beruht auf der reduzierenden Wirkung, welche die genannten Thionate auf Quecksilberverbindungen ausüben. Versetzt man z. B. eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Natriumthiosulfat, so entsteht anfangs ein weißer Niederschlag. Vermehrt man den Zusatz von Natriumthiosulfat, so wird der Niederschlag gelb und schließlich schwarz. Es treten dabei, je nachdem Quecksilberchlorid im Überschuß ist oder nicht, folgende Reaktionen ein:



Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Quecksilbersalzen und Polythionaten.



Es entsteht demnach, falls Thionate im Überschuß sind, ein Niederschlag von schwarzem Schwefelquecksilber, falls Quecksilbersalz im Überschuß ist, ein Niederschlag von weißem Quecksilberchlorid. Gleichzeitig wird Säure frei und zwar im Falle von Thiosulfat auf 1 Mol. Thiosulfat 2-n. Mol. Säure, im Falle von Polythionat auf 1 Mol. Polythionat 4-n. Mol. Säure. Während aber die Reaktionen des Thiosulfats nach 1 und 2 schon in der Kälte, und zwar sofort vollständig verlaufen, treten die Reaktionen der Polythionate nach 3 und 4 erst nach längerem Kochen vollständig ein.

Es war nun die Frage, ob diese Reaktionen zur quantitativen Bestimmung von Thiosulfat und Polythionat verwendet werden können.

Als Grundbedingung ergibt sich zunächst die Benutzung solcher Quecksilbersalze, welche, wie das Chlorid und Bromid, verhältnismäßig leicht löslich und neutral sind und demgemäß auf Methyloorange als Indicator nicht einwirken. Die Umsetzungen nach den Reaktionen 1 und 3, wobei schwarzes Quecksilbersulfid ausgeschieden wird, sind zu vermeiden, da dann die Titration der freien Säure eine vorhergehende Filtration bedingt. Um die frei werdende Säure direkt mit dem Niederschlag titrieren zu können, muß man daher die Thionatlösung in einen Überschuß von Quecksilbersalzlösung einlaufen lassen, damit die Reaktionen nach 2 und 4 verlaufen. Es muß ferner vermieden werden, daß beim Eintropfen von Ätznatronlösung in die überschüssige Quecksilberchlorid enthaltende Flüssigkeit gelbes Quecksilberoxyd ausfällt, wodurch der Farbumschlag des Indicators verdeckt würde. Ein Zusatz von Ammoniumchlorid zu der Flüssigkeit vor der Titration mit Ätznatron verhindert die Ausfällung von Quecksilberoxyd vollständig.

Zu den nachstehenden Versuchen wurden folgende Lösungen verwendet:

Eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung, welche etwa 7%  $\text{HgCl}_2$  enthält.

Eine 4-n. Ammoniumchloridlösung.

Eine  $\frac{1}{10}$ -n. Ätznatronlösung, welche auf 100 ccm genau 100,38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl verbrauchte.

Eine  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung und eine  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, welche genau aufeinander eingestellt waren.

Die Jodlösung wurde mit chemisch reinem Natriumthiosulfat (M e r c k), die Thiosulfatlösung mit resublimiertem Jod geprüft. Die Urprüfung ergab folgendes Resultat:

Titerstellung der Jodlösung:

0,4530 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verbrauchten 18,95 ccm Jodlösung.

Entsprechend: 0,239 05 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. 10 ccm.

Faktor demnach 0,9627.

0,4508 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verbrauchten 18,90 ccm Jodlösung.

Entsprechend: 0,238 52 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. 10 ccm.

Faktor demnach 0,9606.

0,4544 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verbrauchten 19,05 ccm Jodlösung.

Entsprechend: 0,238 53 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. 10 ccm.

Faktor demnach 0,9607.

Faktor im Mittel demnach: 0,9613.

Titerstellung der Thiosulfatlösung:

0,2511 g Jod resubl. verbrauchten 20,55 ccm Thiosulfatlösung.

Entsprechend: 0,122 19 g Jod p. 10 ccm.

Faktor demnach 0,9633.

0,2520 g Jod resubl. verbrauchten 20,65 ccm Thiosulfatlösung.

Entsprechend: 0,122 03 g Jod p. 10 ccm.

Faktor demnach 0,9620.

0,2532 g Jod resubl. verbrauchten 20,70 ccm Thiosulfatlösung.

Entsprechend: 0,122 31 g Jod p. 10 ccm.

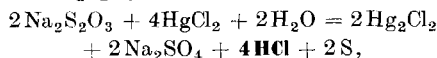
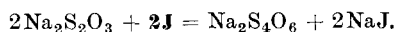
Faktor demnach 0,9643.

Faktor im Mittel demnach 0,9632.

Demnach entsprechen:

10 ccm der Thiosulfatlösung 9,632 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod.

Vergleicht man die Jodreaktion des Thiosulfates mit der Quecksilberreaktion:



so muß bei der Quecksilberreaktion doppelt soviel Normalsäure frei werden, als bei der Jodreaktion Normaljodlösung verbraucht wird.

Die Ausführung der nachstehenden Versuche geschah wie folgt:

Die Thiosulfatlösung wurde in die Quecksilberchloridlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaktion, sei es in der Kälte oder nach vorausgegangenem Kochen, wurden 30 ccm 4-n. Ammoniumchloridlösung zugesetzt und dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lauge die frei gewordene Säure zurücktitriert unter Benutzung von Methylorange als Indicator.

Ein ev. Überschuß an  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wurde durch  $\frac{1}{10}$ -n. HCl zurücktitriert.

	$\frac{1}{10}$ -n. Thio	$\text{HgCl}_2$	Zeit	Tem- pera- tur	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH	Bemerkungen
	ccm	ccm	Min.		ccm	
1	10	35	30	kalt	19,2	Ndschlg. weiß
2	10	35	60	"	19,25	" "
3	10	35	120	"	19,2	" "
4	10	25	5	"	19,5	" "
5	10	25	5	"	19,0	" "
6	10	15	30	"	19,15	" "
7	10	15	60	"	19,3	" "
8	10	9	60	"	19,3	{ Ndschlg. gelbweiß Farbenumschlag schlecht zu erkennen
9	10	30	20	kochend	19,25	Ndschlg. weiß
10	10	30	20	"	19,20	" "
11	10	25	20	"	19,25	" "
12	10	15	20	"	19,15	{ Ndschlg. in d. Kälte gelbweiß,
13	10	9	20	"	19,15	{ wurde b. Koch. weiß
14	10	5	20	"	18,7	{ Ndschlg. in d. Kälte gelb, wurde beim Kochen schwarz.

Bei Versuch 14 wurde die Lösung nach dem Kochen abgekühlt, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert und in 100 ccm mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH die freie Säure zurücktitriert.

Theoretisch sollten genau 19,26 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht werden.

Nach Ausschaltung des Versuches 14 wurden im Mittel verbraucht:

19,22 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, dabei weichen nur die Zahlen der Versuche 4 und 5 um etwa 1,5% nach oben und unten von der Mittelzahl ab, während die übrigen Zahlen höchstens um 0,4% von der Mittelzahl abweichen. Die erhaltenen Werte sind die gleichen, einerlei ob man nach 5 Minuten oder nach 2 Stunden dauernder Einwirkung in der Kälte oder nach 20 Min. dauerndem Kochen titriert, sofern nur der nötige Überschuß an Quecksilberchlorid verwendet wird.

Es ist übrigens nicht nötig, bei der Bemessung der Quecksilberchloridlösung peinlich genau zu sein. Solange der entstehende Niederschlag rein weiß ist, ist das Endresultat genau. Ist der Niederschlag dagegen gefärbt, so ist es besser, eine neue Probe anzusetzen, mit etwas mehr Quecksilberchlorid.

Der Farbenumschlag ist in der milchigen Flüssigkeit äußerst scharf zu erkennen.

Auf keinen Fall darf man die Ammoniumchloridlösung zusetzen ehe die Reaktion zwischen Thiosulfat und Quecksilberchlorid beendet ist, da ein großer Überschuß von Ammoniumchlorid die Reaktion ganz oder teilweise verhindert.

Folgender Versuch zeigt dies:

25 ccm Quecksilberchlorid wurden mit 40 ccm 4-n. Chlorammoniumlösung versetzt und in diese Flüssigkeit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung ein-

getragen. Es entstand kein Niederschlag. Nach vierstündigem Stehen war eine geringe weiße Trübung entstanden.

Es wurden 4,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH statt 19,22 ccm verbraucht.

Wie oben gesagt, entsprachen 100 ccm der  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung genau 100,38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Zur Nachprüfung der Genauigkeit der Reaktion zwischen Thiosulfat und Quecksilberchlorid wurden nachfolgende Versuche mit abgewogenen Mengen von chemisch reinem Natriumthiosulfat (Merck) gemacht.

Das abgewogene Thiosulfat wurde in Wasser gelöst, die Lösung in 40 ccm Quecksilberchloridlösung übergespült, dann etwa 20 Min. gekocht, abgekühlt, mit 30 ccm 4-n. Chlorammonium versetzt und die entstandene Säure mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (F. 1,0038) unter Benutzung von Methylorange als Indicator titriert.

0,4550 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verbrauchten 36,55 ccm NaOH-Lösung.

Entsprechend: 0,124 48 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. 10 ccm. Faktor demnach 1,0027.

0,4552 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verbrauchten 36,55 ccm NaOH-Lösung.

Entsprechend: 0,124 54 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. 10 ccm. Faktor demnach 1,0032.

9,4552 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verbrauchten 36,55 ccm NaOH-Lösung.

Entsprechend: 0,124 54 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. 10 ccm. Faktor demnach 1,0032.

Faktor im Mittel demnach 1,0030.  
statt 1,0038.

Die mitgeteilten Resultate beweisen, daß die Titerstellung von Ätznatronlösung sehr genau ist.

Falls man kalt arbeitet, dauert die Titerstellung einschließlich des Abwägens etwa nur 10 Min.

Diese Methode verdient daher vor allen bisher üblichen Methoden zur Titerstellung von Ätzalkali, sowohl was Genauigkeit, wie was Schnelligkeit anbelangt, den Vorzug. Nach meiner Erfahrung ist das Mercksche Natriumthiosulfat, chemisch rein, durchaus zuverlässig.

Ich habe z. B. krystallisiertes Natriumthiosulfat in Gebrauch, welches vor etwa Jahresfrist bezogen wurde. Dasselbe wird in einer mit Korkstopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt und hat sich bis jetzt als titerbeständig erwiesen. Dies stimmt auch mit meinen früheren Erfahrungen mit dem Merckschen chemisch reinen Natriumthiosulfat überein. Ich kann daher, meiner Erfahrung nach, die mitgeteilte Methode zur Urprüfung bei der Alkalimetrie durchaus empfehlen.

Vorteilhaft ist es, daß bei dieser Methode die Jodometrie und Alkalimetrie auf eine Ursubstanz bezogen werden, welche leicht rein zu erhalten ist. Die Genauigkeit und Einfachheit der Titerstellung mit resublimiertem Jod ist zur Genüge bekannt, die vorliegende neue Methode gestattet es demnach, die Urprüfung der Alkalimetrie indirekt durch Jod vorzunehmen. — Als weitere Belege werden noch einige von Herrn Roland Calberla in meinem Laboratorium ausgeführte Versuche zur Urprüfung von  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (15 u. 16) und von  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge (17 u. 18) mitgeteilt:

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ange- wendet g	$\frac{1}{10}$ -n. NOH berechnet ccm	$\frac{1}{10}$ -n. Jod berechnet ccm	ver- braucht ccm	Fehler %
15	0,517	—	20,8	20,7	-0,5
16	0,5148	—	20,7	20,7	+0,0
17	0,5012	40,4	—	40,35	-0,1
18	0,4642	37,4	—	37,35	-0,1

Auch diese Versuche ergeben die Genauigkeit der Methode. [A. 78.]

## Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein.

Von Dr. OTTO NYDEGGER.

(Eingeg. d. 8.5. 1911.)

Zur Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein sind eine Anzahl Methoden vorgeschlagen worden, die aber nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten eines geübten Chemikers zuverlässige Resultate geben. Im Interesse des Handels und der Industrie würde es liegen, daß die Laboratorien, die solche Analysen auszuführen haben, sich auf eine Methode einigen, denn nur so wird es möglich sein, die jetzt vorkommenden, oft nicht unerheblichen Analysendifferenzen aus der Welt zu schaffen. Zu diesem Zwecke veröffentliche ich mit Einwilligung der Chemischen Fabrik R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen-Niederrhein eine von mir in deren Laboratorium ausgearbeitete Methode, die sich seit vielen Jahren dort bestens bewährt hat, und allen anderen, mir bekannten Methoden zur Wertbestimmung des Chromeisensteins an Einfachheit überlegen, an Genauigkeit mindestens gleichwertig ist. —

Der Aufschluß geschieht mit Boraxfluß, wie schon von Fieber (Chem. Ztg. 1900, 333) und Dittmar (Chem. News 82, 97) vorgeschlagen wurde. —

Um Verluste, hervorgerufen durch  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei der Schmelze, zu vermeiden, stellt man den Boraxfluß vorrätig her durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen wasserfreier Soda mit 1 Gewichtsteil Boraxglas auf dem Gebläse bis zum ruhigen Fluß. Die zerkleinerte Schmelze ist äußerst hygroskopisch, sie muß daher gut verschlossen aufbewahrt werden. Sie greift Platintiegel gar nicht an.

0,5 g des pulverisierten Erzes (weit gehendes Pulverisieren und Beuteln ist nicht erforderlich, wegen der damit verbundenen Fehler sogar nicht erwünscht) werden in einem Platintiegel mit 5 g des Boraxflusses bei nicht dicht aufliegendem Deckel auf einer starken Bunsenflamme geglüht, bis beim Neigen des Tiegels am Boden keine Körnchen mehr wahrgenommen werden. Öfteres Schwenken des Tiegels befördert den Aufschluß, der nach 1—2 Stdn. vollständig ist. Der erkaltete Tiegel wird in einem Becherglas mit 300—400 ccm Wasser + 4 ccm reiner konz. Schwefelsäure digeriert, bis die Schmelze gelöst ist, und dann aus der Flüssigkeit herausgenommen. Da bei jedem Aufschluß ein kleiner Teil des Chroms als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in der Schmelze