

Man ist bisher sehr gut ohne derartige Bestimmungen ausgekommen, wie die Erläuterung zum Entwurf selbst zugeibt, und sollte nicht Parteien und Vertreter ohne Not der Gefahr einer Bestrafung durch vielleicht überempfindliche Vorsitzende oder Einzelprüfer aussetzen, noch dazu, ohne ein Rechtsmittel dagegen zu geben. Es fehlt nämlich im Entwurf jede Angabe, an welche Instanz die in den angezogenen Bestimmungen des Gerichtsverfassungsgesetzes vorgesehene Beschwerde gehen sollte, und eine solche Beschwerde würde daher unmöglich sein.

Sollte einmal in der Hitze des Gefechtes ein zu starker Ausdruck fallen, so wird der Urheber, wenn er ihn selbst bemerkt oder darauf aufmerksam gemacht wird, sich von selbst in angemessener Weise entschuldigen.

Im ganzen ist zu sagen, daß der Entwurf neben einzelnen Verbesserungen zahlreiche zum Teil sehr bedenkliche Mängel enthält, und daß zu wünschen ist, daß er in der gegenwärtigen Fassung nicht Gesetz wird.

Jedenfalls müssen die leitenden Gesichtspunkte des jetzigen Entwurfs, nämlich Wahrung der fiskalischen Interessen und Entlastung des Patentamts, verschwinden. Das Patentwesen soll nicht eine Einnahmequelle für das Reich sein, und das Patentamt ist nicht um seiner selbst willen da, sondern es soll dem Fortschritt des gewerblichen Lebens dienen, was am besten geschieht, wenn nicht nur die Interessen der industriellen Unternehmungen — großer und kleiner —, sondern auch diejenigen der Erfinder — angestellter und unabhängiger — gewahrt und so ausgeglichen werden, daß jeder sein Recht findet.“ [A. 41.]

## Pikrinsäure als Urtitersubstanz für die Jodometrie und Acidimetrie und über die jodometrische Titration von Säuren.

Von Dr. Ing. A. SANDER.

(Mittelung aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.)

(Eingeg. 28.2. 1914.)

In den letzten Jahren ist eine ganze Reihe neuer Urtitersubstanzen vorgeschlagen worden, so hat W. Feld<sup>1)</sup> empfohlen, das Natriumthiosulfat nicht nur in der Jodometrie, sondern auch in der Acidimetrie als Ursubstanz zu verwenden, und G. W. Morey<sup>2)</sup> hat angeregt, als Ursubstanz für die Acidimetrie die Benzoesäure einzuführen. Diese beiden Stoffe sind zwar in sehr reinem Zustand im Handel, so daß gegen ihre Verwendung als Ursubstanz von diesem Gesichtspunkte aus nichts einzuwenden ist, sie besitzen jedoch andere Eigenschaften, die sie als Urtitersubstanzen wenig geeignet erscheinen lassen. Die Benzoesäure ist in Wasser so wenig löslich, daß sie nur in alkoholischer Lösung Anwendung finden kann, ferner ist sie etwas hygroskopisch und muß daher vor Gebrauch stets sorgfältig getrocknet werden. Das Natriumthiosulfat andererseits enthält 5 Mol. Krystallwasser und muß daher vor Gebrauch auf seinen Wassergehalt geprüft werden, vorausgesetzt, daß es frei von Sulfit, Sulfat und anderen Verunreinigungen ist.

Als Urtitersubstanzen sollten eigentlich nur solche Stoffe Verwendung finden, die durchaus beständig, nicht hygroskopisch und frei von Krystallwasser sind, und deren Reinheit in kurzer Zeit und auf einfache Weise festgestellt werden kann. Diesen Anforderungen entsprechen leider nur wenige der heute gebräuchlichen Urtitersubstanzen; es kann daher den mannigfachen Versuchen, neue Urtitersubstanzen aufzufinden, die Berechtigung nicht abgesprochen werden. Auf die Unzulänglichkeit unserer Urtitersubstanzen hat an dieser Stelle schon vor 10 Jahren F. Rascig<sup>3)</sup> hingewiesen, und zwar mit folgenden Worten: „Man ist in der Regel schon zufrieden, wenn Normallösungen nicht allzu weit vom wahren Wert abweichen, und wenn sie es alle um den gleichen Betrag und im gleichen Sinne tun.“ Dieser

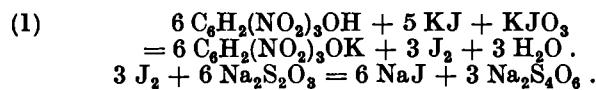
Ausspruch kennzeichnet die Sachlage sehr treffend; man vergegenwärtige sich nur, wie leicht die scheinbar so einfache Einstellung von Normalsäure auf wasserfreie Soda zu falschen Werten führen kann, wenn die Entwässerung der Soda nicht ganz sachgemäß und unter Vermeidung jeglicher Überhitzung ausgeführt wurde.

Auch die Indicatoren können leicht Fehler verursachen. Wie Lunge in seinen „Beiträgen zur chemisch-technischen Analyse“<sup>4)</sup> gezeigt hat, sind fast bei allen Indicatoren bestimmte Eigenschaften zu berücksichtigen, die auf die Genauigkeit der Analysenwerte von merklichem Einfluß sind. Beim Methylorange kommt es z. B. sehr darauf an, daß man stets nahezu die gleiche Indicatormenge verwendet, weiter konnte ich beobachten, daß zwei Personen beim Arbeiten mit den gleichen Lösungen beim Titrieren mit Methylorange bisweilen ziemlich abweichende Werte erhielten, da die Farbenempfindlichkeit ihrer Augen nicht gleich war. Aus diesem Grunde sollte man sich soweit als möglich solcher Titrationsmethoden bedienen, bei denen ein Indicator nicht erforderlich ist.

Die geschilderten Unannehmlichkeiten machen sich besonders stark bemerkbar, wenn man mit mehreren verschiedenen Normallösungen arbeitet und bald acidimetrische, bald oxydimetrische oder jodometrische Bestimmungen auszuführen hat.

So hatte ich bei gastechnischen Untersuchungen, über die später an anderer Stelle berichtet werden soll, eine größere Zahl von jodometrischen und acidimetrischen Bestimmungen in einer und derselben Lösung auszuführen. Die vier Normallösungen ( $\frac{1}{10}$ -n. Jod, Thiosulfat, Salzsäure und Natronlauge) änderten während einer Reihe von heißen Sommertagen beständig ihren Titer, so daß die wiederholte Prüfung der Lösungen und ihre Einstellung aufeinander sehr viel Zeit erforderte. Ferner war es, um die nach der einen oder der anderen Titrationsmethode erhaltenen Werte miteinander vergleichen zu können, sehr erwünscht, eine Urtitersubstanz ausfindig zu machen, die in gleicher Weise zur Einstellung der jodometrischen wie der acidimetrischen Normallösungen verwendet werden kann. Die Pikrinsäure erwies sich für diesen Zweck als besonders geeignet.

Bekanntlich wird aus einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat bei Zusatz von Mineralsäure eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden. Die Pikrinsäure zeigt in diesem Falle genau das gleiche Verhalten wie eine Mineralsäure. Für 6 Mol. Pikrinsäure werden 3 Mol. Jod ausgeschieden, denen wiederum 6 Mol. Thiosulfat entsprechen wie die folgenden Gleichungen zeigen:



Auf Grund dieses Verhaltens hat E. Feder<sup>5)</sup> bereits vor mehreren Jahren eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Pikrinsäure angegeben. Man ist aber unter Verwendung dieser Reaktion auch in der Lage, in einfachster Weise eine Lösung von Natriumthiosulfat auf Pikrinsäure einzustellen.

Andererseits lassen sich auch die acidimetrischen Normallösungen bequem auf Pikrinsäure einstellen. Es empfiehlt sich jedoch hierbei nicht, direkt mit Alkali unter Verwendung von Methylorange als Indicator zu titrieren, wie dies in der Literatur vielfach angegeben ist (so z. B. bei Lunge-Berl., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 3, 304, VI. Aufl.), weil in diesem Falle der Farbumschlag von Rotorange in Gelb nicht deutlich wahrnehmbar ist; besonders bei trübem Wetter erhält man infolgedessen leicht schwankende Werte. Wenn man statt Methylorange als Indicator Lackmuslösung verwendet, ist der Farbumschlag von Rotorange in Grün ebenfalls nicht deutlich zu erkennen, denn die Pikrinsäurelösung ist nach Eintritt der Neutralisation nur in der Aufsicht grün, in der Durchsicht dagegen noch rotbraun. Bessere Werte wurden mit Lackmuslösung erhalten, wenn man der Pikrinsäure zunächst eine gemessene Menge Alkali zugab und den Über-

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 24, 1161 (1911).

<sup>2)</sup> J. Am. Chem. Soc. 34, 1027 (1912).

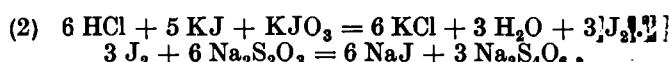
<sup>3)</sup> Angew. Chem. 17, 577 (1904).

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 17, 199 (1904).

<sup>5)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 216 (1906).

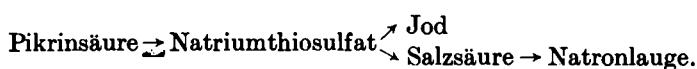
schuß mit Salzsäure zurücktitrierte; das Verschwinden der grünen Farbe ist dann recht deutlich zu sehen.

Als eine viel zweckmäßiger Methode, die auch bei künstlicher Beleuchtung gut ausführbar ist, erwies sich jedoch auch hier die jodo metrische Einstellung der Normalsäure und des Normalalkalis mit Hilfe einer  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, die in der oben beschriebenen Weise unter Verwendung von Pikrinsäure hergestellt war. Man gibt der einzustellenden Salzsäure eine Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat zu und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. 1 Mol. Thiosulfat entspricht 1 Mol. Salzsäure, wie die folgenden Gleichungen zeigen:



Zur Einstellung der  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge wurden 10 ccm der Lauge zunächst mit 15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und hierauf mit Jodid-Jodatlösung versetzt; das von der überschüssigen Säure frei gemachte Jod wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert.

Es ergibt sich also, wenn man von der Pikrinsäure als Urtitersubstanz ausgeht, folgendes Schema:



Die Pikrinsäure hat vor den gebräuchlichen Urtitersubstanzen der Jodometrie und Acidimetrie eine Reihe sehr bemerkenswerter Vorzüge. Sie enthält kein Krystallwasser, sie ist sehr beständig, nicht hygroskopisch und ist in sehr reinem Zustand im Handel. Auf alle diese Umstände muß bei den gewöhnlich benutzten Urtitersubstanzen sorgfältig geachtet werden. Geht man z. B. bei der Herstellung der Normallösungen vom Natriumthiosulfat aus, so ist, wie schon oben erwähnt wurde, zu prüfen, ob das Salz den richtigen Wassergehalt hat, und ob es frei von Sulfit und Sulfat ist. Geht man andererseits vom Jod aus, so muß es über konz. Schwefelsäure getrocknet werden; ferner braucht man, um es zu lösen, Jodkalium, das oft durch jodsaurer Kalium verunreinigt ist. Natriumcarbonat wiederum, das in der Acidimetrie am häufigsten als Urtitersubstanz Verwendung findet, muß vor seiner Verwendung stets sorgfältig entwässert und geglättet werden.

Alle diese Operationen fallen bei Verwendung von Pikrinsäure weg. Die im Handel erhältliche „Pikrinsäure purissimum“ wurde von mir anfangs aus Alkohol umkristallisiert, doch erwies sich diese Reinigung im Laufe meiner Untersuchungen als überflüssig, wie eine größere Zahl von gewichtsanalytischen Bestimmungen der Säure ergab. Außer den schon genannten Eigenschaften ist auch die Möglichkeit, die Reinheit der Pikrinsäure in kürzester Zeit auf gewichtsanalytischem Wege zu ermitteln, ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Substanz. In der Regel wird es schon genügen, wenn man die Reinheit der Säure durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes nachprüft.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Pikrinsäure benutzte ich das Nitron (Diphenylenbenzodihydrotriazol), das, wie die unten angeführten Beleganalysen zeigen, äußerst genaue Werte liefert. Die Pikrinsäurelösung wurde ziemlich stark mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und fast bis zum Sieden erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden aus einer Pipette langsam 10 ccm Nitronlösung zugegeben. Die Nitronlösung war nach der Vorschrift von M. Busch und G. Blume (Angew. Chem. 21, 354 [1908]) durch Auflösen von 10 g Nitron (von E. Merck) in 100 g 5%iger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Der gelbe krystallinische Niederschlag von Nitronpikrat wurde nach dem Erkalten der Lösung in einem Goochtiegel abfiltriert, mit etwa 100 ccm Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank bei  $110^\circ$  getrocknet. Die Pikrinsäure berechnet sich durch Multiplikation des Gewichtes des getrockneten Nitronpikrats mit dem Faktor  $\frac{229}{541}$ . Auf diese Weise wurden die folgenden Werte erhalten:

Nr.	Gefunden Nitronpikrat g	Entspricht Pikrinsäure g	Angewandt Pikrinsäure g	Differenz g
1.	0,3051	0,1292	0,1298	- 0,0006
2.	0,4664	0,1975	0,1974	+ 0,0001
3.	0,4874	0,2064	0,2059	+ 0,0005
4.	0,2177	0,0922	0,0917	+ 0,0005

Bei Nr. 1-3 war krystallisierte Pikrinsäure das Ausgangsmaterial, bei Nr. 4 dagegen wurde der Gehalt von 10 ccm einer  $\frac{1}{25}$ -n. Pikrinsäurelösung (= 0,09166 g) in der gleichen Weise ermittelt.

Infolge der Schwerlöslichkeit der Pikrinsäure in Wasser ist es nicht möglich, eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung herzustellen, es wurde daher mit  $\frac{1}{25}$ -n. und  $\frac{1}{100}$ -n. Lösungen gearbeitet. Die Jodid-Jodatlösung enthielt die beiden Salze im Verhältnis von 5 KJ : 1 KJO<sub>3</sub>, d. h. 40 g Jodkalium und 10 g jodsaurer Kalium auf 1 l Wasser. Die Lösung ist lange haltbar, obwohl sie sich bei längrem Stehen am Licht gelb färbt. Sie wurde jeweils unmittelbar vor der Benutzung durch tropfenweisen Zusatz von Thiosulfatlösung wieder entfärbt.

Um den quantitativen Verlauf der obigen Reaktion (1) zwischen Pikrinsäure und Jodid-Jodat nachzuprüfen, wurden zunächst wechselnde Mengen von Pikrinsäure, deren Reinheit nach der Nitronmethode ermittelt worden war, in 250 ccm Wasser gelöst und 25 ccm dieser Lösung mit einem Überschuß von Jodid-Jodat versetzt, worauf das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat bestimmt wurde. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

Nr.	Pikrinsäure in 250 ccm Wasser g	Angew. 25 ccm ent- sprechend g	Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat ccm	Gefunden Pikrinsäure g	Differenz g
	g				
1.	2,9	0,29	12,65	0,2898	- 0,0002
2.	2,8	0,28	12,27	0,2812	+ 0,0012
3.	2,6	0,26	11,40	0,2612	+ 0,0012

Diese Methode wird von mir bereits seit mehr als zwei Jahren zur Einstellung der jodometrischen und acidimetrischen Normallösungen benutzt und hat sich in dieser Zeit bestens bewährt, so daß dieses einfache und zuverlässige Verfahren allen Fachgenossen nur empfohlen werden kann.

Im Anschluß hieran dürften noch einige allgemeine Bemerkungen über die jodometrische Titration der Säuren von Interesse sein.

Die Möglichkeit, den Säuregehalt einer Lösung auf jodometrischem Wege zu ermitteln, ist schon lange bekannt, und die hierbei in Betracht kommenden Reaktionen sind von einer ganzen Reihe von Forschern gründlich studiert worden, aber trotzdem hat dieses Verfahren, wie es scheint, bisher nur eine geringe Verbreitung erlangt.

Die erste Publikation hierüber stammt von C. von Tha n<sup>6</sup>), der schon im Jahre 1860 vorschlug, den Titer von Thiosulfatlösungen mit Hilfe von Kaliumbijodat zu bestimmen. Er machte hierbei von der Tatsache Gebrauch, daß aus einer Jodat und Jodid enthaltenden Lösung bei Zusatz von Säure eine der Säuremenge äquivalente Menge Jod ausgeschieden wird, die sodann mit Thiosulfat zurückgemessen werden kann. Demgemäß empfahl C. von Tha n<sup>6</sup>, eine genau abgewogene Menge von reinem Bijodat mit einem Überschuß von chemisch reinem Jodkalium, sowie mit verdünnter Salzsäure zusammenzubringen und das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat zu bestimmen. 30 Jahre später benutzte dann M. Grögler<sup>7)</sup> diese Reaktion zur Bestimmung von Säuren und Alkalien und empfahl in einer weiteren Mitteilung<sup>8)</sup> das Kaliumjodat als Urmaß für die

<sup>6)</sup> Mitteig. d. Kgl. ungar. naturwiss. Ges. 1, 67 (1860).

<sup>7)</sup> Angew. Chem. 3, 353 (1890).

<sup>8)</sup> I. c. S. 385.

Jodometrie und Acidimetrie. Über die Titration von Schwefelsäure und Salzsäure mit Hilfe von Kalumbijodat hat weiter C. Meineke<sup>9)</sup> eingehende Untersuchungen angestellt; er weist auf die hierbei erhaltenen guten Resultate, sowie auf die mannigfache Verwendungsmöglichkeit dieses Salzes hin, das nach seiner Angabe in reinstem Zustand im Handel ist und daher eine sehr brauchbare Urtitersubstanz darstellt. Auch F. r. Fessel<sup>10)</sup> hat sich mit diesem Gegenstand näher beschäftigt und namentlich die Bedingungen erforscht, die zur Erzielung genauer Resultate erfüllt werden müssen.

Einen sehr wertvollen Beitrag zu dieser Frage liefern die Untersuchungen von Lunge<sup>11)</sup>. Er berichtet, daß er schon im Jahre 1859, also noch früher als von Thaen, auf Veranlassung von Bunsen Versuche mit Kalumbijodat als Urtitersubstanz angestellt hat, daß diese Versuche aber schon damals an der Schwierigkeit scheiterten, Kaliumjodat oder Kalumbijodat von durchaus einwandfreier Reinheit herzustellen. Im Gegensatz zu Meineke betont Lunge, daß dies auch heute noch für die im Handel erhältlichen Salze zutrifft, und daß aus diesem Grunde das Kalumbijodat auch in der Alkalimetrie als Urtitersubstanz nicht verwendbar ist<sup>12)</sup>. Derselben Ansicht ist übrigens auch J. Wagner<sup>13)</sup>, der im käuflichen reinen Bijodat wechselnde Mengen von Trijodat und Jodat fand; auch er bezeichnet die direkte Anwendung des käuflichen Bijodats als durchaus unzulässig.

Die gewichtige Stimme eines so erfahrenen Analytikers, wie es Lunge ist, mag wohl in erster Linie veranlaßt haben, daß die jodometrische Säuretitration heute kaum mehr Anwendung findet. Dies ist jedoch recht bedauerlich, denn in vielen Fällen vermag die jodometrische Säuretitration wertvolle Dienste zu leisten. Die oben geschilderten Mängel lassen sich übrigens leicht beseitigen, indem man nicht vom Kaliumjodat oder Kalumbijodat ausgeht, sondern indem man, wie oben näher erläutert wurde, die Pikrinsäure als Urtitersubstanz verwendet. In diesem Falle kann man eine Jodatlösung von beliebigem Titer benutzen, und man kann ferner das zur Umsetzung erforderliche Jodkalium dem Jodat gleich beigeben. Diese Lösung von 5 KJ + 1 KJO<sub>3</sub> färbt sich zwar bei längerem Stehen am Licht, sowie durch die Einwirkung der Luftkohlensäure bald gelblich durch ausgeschiedenes Jod, dies ist jedoch, wie oben schon ausgeführt wurde, kein Nachteil, da man in diesem Falle nur unmittelbar vor der Titration durch Zusatz von einigen Tropfen Thiosulfat die Jodatlösung zu entfärbten braucht.

Die jodometrische Säurebestimmung bietet den Vorteil, daß man sehr scharfe Farbenumschläge erhält, ohne auf einen Indicator angewiesen zu sein. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn es sich darum handelt, in einer gefärbten Lösung den Säuregehalt zu bestimmen. An dem Beispiel der Pikrinsäure wurde oben schon gezeigt, daß in diesem Falle bei direkter Titration mit Alkali der Neutralisationspunkt sehr schwer zu erkennen ist, einerlei ob man nun mit Methylorange, mit Lackmus oder mit Phenolphthalein arbeitet. Dagegen bereitet die jodometrische Bestimmung der Pikrinsäure gar keine Schwierigkeiten; wenn man der durch Jod braun gefärbten Flüssigkeit erst gegen Ende der Titration etwas Stärkelösung zusetzt, erhält man einen sehr scharfen Farbenumschlag von Grün in Hellgelb. In ganz analoger Weise läßt sich auch der Alkaligehalt in gefärbten Flüssigkeiten bestimmen, man braucht dann nur eine gemessene Menge Säure zuzusetzen und den Überschuß auf jodometrischem Wege zurückzutitrieren. Über eine weitere Anwendungsmöglichkeit der jodometrischen Methode soll in der folgenden Mitteilung berichtet werden.

[A. 26.]

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 19, 2-7 (1895).

<sup>10)</sup> Diss. Würzburg 1898; vgl. auch die Übersicht in Z. anal. Chem. 38, 449 (1899).

<sup>11)</sup> Angew. Chem. 17, 233 (1904).

<sup>12)</sup> I. c. S. 227.

<sup>13)</sup> Habilitationschrift, Leipzig 1899.

## Über eine neue einfache Methode zur Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Thiosulfat bzw. neben Schwefelsäure.

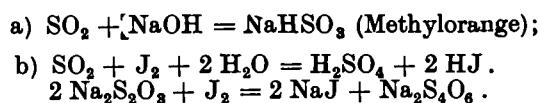
Von Dr.-Ing. A. SANDER.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.)

(Eingeg. 23./2. 1914.)

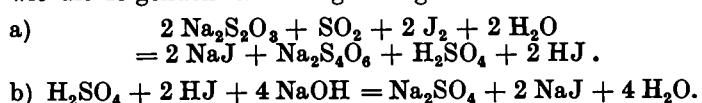
Zur Bestimmung der freien schwefligen Säure neben Thiosulfat in einem Gemisch dieser beiden Stoffe kann man verschiedene Wege einschlagen. Einmal kann man die schweflige Säure mit Natronlauge titrieren, wobei die Neutralisation, wenn man Methylorange als Indicator verwendet, bis zum Bisulfit verläuft, während man bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator das neutrale Sulfit erhält. In einer zweiten Probe kann man durch Titration mit Jod dann die Gesamtmenge des vorhandenen Schwefeldioxyds und Thiosulfats bestimmen. Die doppelte Menge der Natronlauge, die bei der obigen Titration mit Methylorange als Indicator verbraucht wurde, ergibt die Jodmenge, die zur Oxydation des Schwefeldioxyds erforderlich ist, so daß also der Rest des Gesamtjodverbrauches auf das Thiosulfat entfällt. Das folgende Beispiel möge dies erläutern:

10 ccm frische schweflige Säure gemischt mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen 4,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (bei Verwendung von Methylorange), eine zweite Probe des gleichen Gemisches verbraucht 19,80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod. Der Jodverbrauch setzt sich zusammen aus 10 ccm für die angewandten 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und aus 2,49 ccm für die schweflige Säure, wie aus den folgenden Reaktionsgleichungen hervorgeht:



Im Falle a) entspricht also  $\frac{1}{10}$  Mol. SO<sub>2</sub> — 1 Mol. NaOH, im Falle b) dagegen kommen auf 1 Mol. SO<sub>2</sub> 2 Atome Jod.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der beiden Stoffe nebeneinander wurde von W. Feld angegeben (vgl. Angew. Chem. 24, 293 [1911] und 26, 286 [1913]). Er bestimmt den Gesamtjodverbrauch des Gemisches und titriert dann in der gleichen Lösung die aus dem Schwefeldioxyd gebildete Säure mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Der Gehalt an Schwefeldioxyd entspricht dann dem halben Verbrauch an Natronlauge, wie die folgenden Gleichungen zeigen:



Beispiel: 10 ccm frische schweflige Säure gemischt mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen 19,80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod; die Lösung wurde hierauf mit Methylorange versetzt und mit Natronlauge titriert. Verbrauch: 19,60 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die Hälfte hiervon, 9,8 ccm, entspricht der von der schwefligen Säure bei der Titration nach a) verbrauchten Jodmenge, so daß also für das Thiosulfat genau 10 ccm Jod übrig bleiben.

Diese von Feld angegebene Methode besitzt gegenüber der ersten den Vorteil, daß die beiden Bestimmungen in einer und derselben Probe ausgeführt werden können.

Bei der Nachprüfung der Feldschen Versuche fand ich nun eine weitere Vereinfachung der Methode, insofern, als es mir gelang, die beiden Bestimmungen auf jodometrischem Wege auszuführen. Die Genauigkeit der Methode wird hierdurch zweifellos erhöht, denn man kann auf diese Weise beide Titrationen mit der gleichen Normallösung (Thiosulfat) ausführen und die Verwendung der Natronlauge fällt weg.

Das Verfahren wird zunächst in gleicher Weise wie von Feld angegeben ausgeführt, indem der Gesamtjodverbrauch ermittelt wird. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch aus schwefliger Säure und Thiosulfat in eine gemessene Menge Jod einlaufen gelassen und das überschüssige Jod