

Jodometrie und Acidimetrie. Über die Titration von Schwefelsäure und Salzsäure mit Hilfe von Kaliumbiodat hat weiter C. Meinek⁹⁾ 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. Fessel¹⁰⁾ 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 Lunge¹¹⁾. Er berichtet, daß er schon im Jahre 1859, also noch früher als von Than, auf Veranlassung von Bunsen Versuche mit Kaliumbiodat als Urtitersubstanz angestellt hat, daß diese Versuche aber schon damals an der Schwierigkeit scheiterten, Kaliumjodat oder Kaliumbiodat von durchaus einwandfreier Reinheit herzustellen. Im Gegensatz zu Meinek betont Lunge, daß dies auch heute noch für die im Handel erhältlichen Salze zutrifft, und daß aus diesem Grunde das Kaliumbiodat auch in der Alkalimetrie als Urtitersubstanz nicht verwendbar ist¹²⁾. Derselben Ansicht ist übrigens auch J. Wagner¹³⁾, der im käuflichen reinen Biodat wechselnde Mengen von Trijodat und Jodat fand; auch er bezeichnet die direkte Anwendung des käuflichen Biodats 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 Kaliumbiodat 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 begeben. Diese Lösung von $5 \text{ KJ} + 1 \text{ KJO}_3$ färbt sich zwar bei längerem Stehen am Licht, sowie durch die Einwirkung der Luftkohensäure 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 entfärben braucht.

Die jodometrische Säurebestimmung bietet den Vorteil, daß man sehr scharfe Farbumschläge 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 Farbumschlag 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.]

⁹⁾ Chem.-Ztg. 19, 12—7 (1895).¹⁰⁾ Diss. Würzburg 1898; vgl. auch die Übersicht in Z. anal. Chem. 38, 449 (1899).¹¹⁾ Angew. Chem. 17, 233 (1904).¹²⁾ l. c. S. 227.¹³⁾ Habilitationsschrift, Leipzig 1899.

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

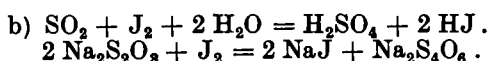
Von Dr.-Ing. A. SANDER.

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

(Eingeg. 23./2. 1914.)

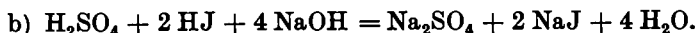
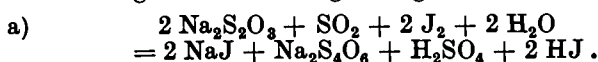
Zur Bestimmung der freien schwefligen Säure neben Thiosulfat in einem Gemisch dieser beiden Stoffe kann man verschiedene Wege einschlagen. Einmal kann man die schweflige Säure mit Natronlauge titrieren, wobei die Neutralisation, wenn man Methylorange als Indicator verwendet, bis zum Bisulfit verläuft, 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 $\frac{1}{2}$ Mol. SO_2 — 1 Mol. NaOH, im Falle b) dagegen kommen auf 1 Mol. SO_2 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.

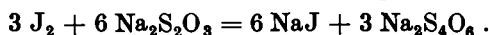
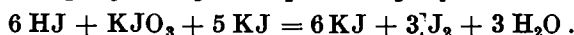
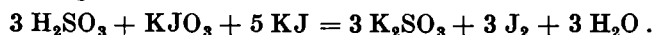
Das Verfahren wird zunächst in gleicher Weise wie von Feld angegeben ausgeführt, indem der Gesamtjodverbrauch ermittelt wird. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch aus schwefliger Säure und Thiosulfat in eine gemessene Menge Jod einlaufen gelassen und das überschüssige Jod

mit Thiosulfat zurücktitriert. Hierauf gibt man zu der farblosen Lösung einen beliebigen Überschuß einer Jodid-Jodatlösung hinzu (vgl. die vorstehende Mitteilung) und titriert das ausgeschiedene Jod abermals mit Thiosulfat. Das Verfahren liefert die gleichen Werte wie die von Feld angegebene Methode, ist aber, wie man sieht, wesentlich einfacher.

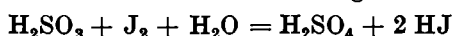
a) 10 ccm frische schweflige Säure, gemischt mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen 16,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod; hierauf wurde Jodid-Jodatlösung zugesetzt, zur Entfärbung der Lösung waren 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat erforderlich.

b) 10 ccm frische schweflige Säure, gemischt mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen 16,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod; es wurde Methylorange zugesetzt, und die freie Säure nach Feld mit NaOH bestimmt. Verbrauch: 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Die jodometrische Titrationsmethode kann noch in zahlreichen anderen Fällen mit Vorteil Anwendung finden, so zur Bestimmung von schwefliger Säure. Während man diese Säure in der Regel in der Weise bestimmt, daß man sie in einen gemessenen Überschuß von Jodlösung einlaufen läßt und das überschüssige Jod dann mit Thiosulfat zurücktitriert, erhält man ebenso genaue Werte, wenn man die schweflige Säure in überschüssige Jodid-Jodatlösung einfließen läßt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Man hat in diesem Falle nur eine eingestellte Thiosulfatlösung nötig, während die Normaljodlösung entbehrlich wird. Die Reaktionen, die hierbei vor sich gehen, sind folgende:



Auf 1 Mol. schweflige Säure sind also schließlich 2 Mol. Thiosulfat erforderlich, d. h. ebensoviel, als man Jod verbraucht, wenn man nach der Gleichung



arbeitet. Das folgende Beispiel möge dies zeigen:

a) 10 ccm frische schweflige Säure wurden zu 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zugegeben und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Es wurden zurücktitriert: 5,1 ccm, also gebunden: 4,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod.

b) 10 ccm derselben schwefligen Säurelösung wurden in ca. 10 ccm Jodid-Jodatlösung einfließen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Es wurden verbraucht: 4,85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

In ganz analoger Weise kann man auch in einem Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger Säure die beiden Komponenten bestimmen, indem man in einer Probe mit Jodlösung die schweflige Säure allein titriert und in einer zweiten Probe mit Hilfe von Jodid-Jodatlösung die beiden Säuren zusammen bestimmt. Auch hier umgeht man auf diese Weise die alkalimetrische Bestimmung der Gesamtsäure und erhöht dadurch die Genauigkeit der Bestimmung.

Diese Bestimmung läßt sich in gleicher Weise, wie dies oben bei der Analyse von Thiosulfat neben schwefliger Säure ausgeführt wurde, ebenfalls noch weiter vereinfachen, indem man zuerst die schweflige Säure mit Jod zu Schwefelsäure oxydiert und hierauf in derselben Lösung die Gesamtsäure bestimmt durch Zusatz von Jodid-Jodat und Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Weiter wurde die Brauchbarkeit der jodometrischen Methode zur Bestimmung von Bisulfat geprüft; auch hier wurden durchaus übereinstimmende Werte mit der alkalimetrischen Bestimmung erhalten, denn Bisulfate verhalten sich gegenüber einer Jodid-Jodatlösung genau wie freie Schwefelsäure, nur mit dem Unterschied, daß für 1 Mol. Bisulfat nur 1 Mol. Thiosulfat erforderlich ist, während einem Mol. Schwefelsäure zwei Mol. Thiosulfat entsprechen.

Zur Anwendung gelangte eine Lösung von 1,5937 g reinem Kaliumbisulfat in 100 ccm Wasser, von der jeweils 10 ccm zur Titration verwendet wurden.

Nr.	Angewandt Bisulfat g	Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ccm	Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Entspricht Bisulfat g	Differenz g
1.	0,1594	11,68	—	0,1591	— 0,0003
2.	0,1594	11,70	—	0,1594	\pm 0,0000
3.	0,1594	—	11,64	0,1586	— 0,0008
4.	0,1594	—	11,68	0,1591	— 0,0003

Zweifellos gibt es noch eine ganze Reihe von Fällen, in denen dieses Titrationsverfahren mit Vorteil Anwendung finden kann. [A. 27.]

Studien über die Gewinnung von Natrium. II.

VON BERNHARD NEUMANN.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der technischen Hochschule in Darmstadt.)

(Eingeg. 2./8. 1914.)

II. Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron mit Zusätzen von anderen Natriumsalzen.

In der 1. Mitteilung über die Natriumgewinnung in Angew. Chem. 26, I, 65 (1913) war in der Hauptsache eine für größere Versuche geeignete Apparatur beschrieben, welche einige Einrichtungen zur verstärkten Wasserbeseitigung aufweist. Auch die Betriebsweise, sowie die bei der Elektrolyse von technischem Ätznatron eintretenden Erscheinungen usw. waren näher erläutert.

Bei den Versuchen war beobachtet worden, daß alte, wiederholt benutzte Schmelzen, welche durch Kohlensäureaufnahme sodahaltig geworden waren, wesentlich bessere Ergebnisse lieferten wie frische und wie aus ganz reinem Ätznatron bestehende Schmelzen. Es schien deshalb wünschenswert, die Verhältnisse bei der Elektrolyse sodahaltiger Schmelzen etwas näher zu untersuchen. — Andererseits ist bekannt, daß bei der technischen Verarbeitung kochsalzhaltigen Ätznatrons die Natriumausbeuten bei längerer Dauer der Elektrolyse immer schlechter werden. Es wurden deshalb auch kochsalzhaltige Schmelzen in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde der in der 1. Mitteilung (S. 66) beschriebene Apparat benutzt. Zur Ergänzung des dort Gesagten seien hier noch einige Abmessungen angeführt. Die Kupferkathode hat einen oberen Durchmesser von $3\frac{1}{2}$ cm, einen unteren von 5 cm; sie ist 8 cm hoch, die obere Fläche liegt 6 cm unter dem oberen Kesselrande. Die Schmelze steht stets 1–2 cm über der Kathode. Der Anoden-Nickelblechkranz ist $7\frac{1}{2}$ cm hoch und hat einen Durchmesser von $26\frac{1}{2}$ cm; die Anode ist in ihrer Höhenlage verstellbar und taucht in der Regel nur etwa 1 cm tief in die Schmelze ein. Der Durchmesser des Elektrolysierdeckels ist $23\frac{1}{2}$ cm, der des Kessels innen $29\frac{1}{2}$ cm. Die Glocke mißt unterhalb des Ringes in der Länge $11\frac{1}{2}$ cm, die Länge des Nickelnetzes ist 10 cm, der Glockendurchmesser 7 cm. Der Kessel faßt, bis etwa 5 cm unter den Rand gefüllt, 16 kg Schmelze. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchsreihen war auch noch ein zweites Thermometer in die Schmelze im Kathodenraum eingesenkt. Die Beobachtung der Temperaturen im Kathodenraum führte zur Beseitigung der anfangs noch benutzten Wasserkühlung der Kathode; der Kathodenkopf erhielt einen massiven Kupferstiel als Zuleitung an Stelle des früheren Eisenrohres.

A. Elektrolyse von Gemischen von Ätznatron und Soda.

Wenn man Ätznatronschmelzen bei verschiedener Temperatur elektrolysiert, so findet man, daß bei hohen Temperaturen (etwa bei 500°) fast gar kein Natrium erhalten wird, daß die Ausbeuten sich aber bessern, je weiter man mit der Temperatur heruntergeht, und je mehr man sich dem Schmelzpunkte des Ätznatrons nähert. Wenn also alte Schmelzen, welche im Laufe der Zeit sodahaltig geworden sind, besser arbeiten wie neue Schmelzen, so liegt die Vermutung sehr nahe, daß, da ein Sodazusatz den Schmelzpunkt herabdrückt, der niedrigere Schmelzpunkt des Gemisches von Ätznatron und Soda, die günstigeren Be-