

122. **Wilhelm Kalmann: Neue Methode zur Titerstellung von Jodlösungen und maassanalytischen Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salz.**

(Eingegangen am 3. März.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten¹⁾ eine Methode zur Titerstellung von Jodlösungen bekannt gegeben, welche auf der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod und Titriren der entstandenen Jodwasserstoffsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator beruht.

Wie ich in Erfahrung gebracht habe, ist diese Methode seither in vielen, namentlich technischen Laboratorien in Anwendung, was selbe ihrer raschen und leichten Ausführbarkeit nebst genügender Genauigkeit verdankt.

Diesen Vortheilen stehen aber auch Nachtheile gegenüber und zwar

1. das Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas;
2. der Umstand, dass durch den milchig ausgeschiedenen Schwefel die Erkennung des Endpunktes bei der Titrirung erschwert ist, und
3. dass bei nicht genügender Verdünnung der sich ausscheidende Schwefel etwas Jod in sich einschliesst und dadurch die Resultate zu niedrig ausfallen können.

Es ist mir gelungen durch eine Modification in meinem Verfahren alle drei genannten Nachtheile desselben zu eliminiren, ohne die Vortheile »rasche und leichte Ausführung bei genügendem Genauigkeitsgrade« zu vermindern.

Meinem neuen Verfahren liegt folgender Process zu Grunde:



Die Ausführung ist leicht verständlich.

Von der zu titrirenden Jodlösung wird ein gemessenes Volumen in ein Becherglas gebracht und nun von einer Natriumsulfitlösung, deren Gehalt ganz gleichgültig ist, so lange aus einer Bürette zufliessen gelassen, bis eben eine Entfärbung eintritt.

Man versetzt sodann mit etwas Methylorange und titrirt mit einer nicht über $\frac{1}{10}$ normalen Lauge bis zur Gelbfärbung.

Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit dem auf Jod bezogenen Titer derselben erfährt man die in der Lösung enthalten gewesene Jodmenge.

Ich benutzte zu den später angegebenen Beleganalysen käufliches, krystallisiertes Natriumsulfit von Kahlbaum und löste circa 15 g in einem Liter Wasser auf.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 728.

Ein Gehalt des Natriumsulfits an Sulfat ist natürlich ganz ohne Belang, das Sulfit muss nur frei sein von Bisulfit und kohlensaurem Natron.

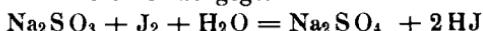
Beleganalysen.

Eine Jodlösung, welche im Cubikcentimeter 0.008483 g Jod enthielt, wurde nach der neuen Methode titriert und folgende Resultate erhalten:

Jodlösung ccm	Lauge ccm ¹⁾	entsprechend Jod g	In 1 ccm Jodlösung Jod g
			g
20	14.65	0.016928	0.008464
30	22.05	0.025476	0.008492
40	29.4	0.033972	0.008493
40	29.4	0.033972	0.008493

Es lag der Gedanke nahe, dieselbe Methode zur maassanalytischen Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salze zu benutzen, und wurden meine Erwartungen auch in dieser Hinsicht erfüllt.

Das Verhalten dieser Salze gegen Jod ist bekanntlich folgendes:



In einem Falle wird Jodwasserstoffsäure frei, im anderen nicht.

Die Bestimmungsmethode ist folgende:

In ein gemessenes Volumen einer titrierten Jodlösung wird aus einer Bürette von der zu untersuchenden Lösung (hat man einen festen Körper, so löst man denselben auf ein bestimmtes Volumen auf) so lange zufließen gelassen, bis eben eben eine Entfärbung eintritt. Sodann wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit der nicht über $\frac{1}{10}$ normalen Lauge die Jodwasserstoffsäure bis zur deutlichen Gelbfärbung²⁾ der Flüssigkeit titriert.

Die der Lauge äquivalente Jodmenge entspricht dem schwefligsauren Salze, und indem man sie von der Gesamtjodmenge abzieht, erhält man jene Jodmenge, welche dem unterschwefligsauren Salze entspricht.

Rechnet man nun vom genommenen Theil der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das ganze Volumen um, so ergibt sich der Gehalt derselben an schwefligsaurem resp. unterschwefligsaurem Salze von selbst und kann eventuell auch in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden.

Die Rechnung wird natürlich durch Anwendung von Normallösungen sehr vereinfacht, und würde ich hierzu eine $\frac{1}{20}$ normale Jodlösung und $\frac{1}{10}$ normale Lauge empfehlen.

1) 1 ccm Lauge = 0.011555 g Jod.

2) Ich mache darauf aufmerksam, dass der Farbenumschlag von röthlich gelb in reines gelb ist.

Ich beabsichtige, diese Methode zur Untersuchung der Sodaschläugen, ferner der bei der Schwefelregenerierung aus den Sodarückständen erhaltenen Laugen, in welchen stets auch Sulfide enthalten sind, auszubilden und hierüber in einer technischen Fachzeitschrift Mittheilung zu machen.

Nachstehend erlaube ich mir die Beleganalysen anzuführen.

Na ₂ SO ₃ g	Na ₂ S ₂ O ₃ g	Lösung ccm	Lauge ²⁾ ccm	Pro 40 ccm Jod- lösung ¹⁾ wurden gebraucht	Pro 100 ccm der Lösung gebrauchtes Jod	in 100 ccm der Lösung enthaltene Na ₂ SO ₃ sind äquivalent. Jod	Na ₂ SO ₃			Na ₂ S ₂ O ₃		
							Dem Somit entsprechen dem Na ₂ S ₂ O ₃ Jod		gefunden pCt.	gefunden pCt.	berechnet pCt.	
							g	g				
0.05061	1.36809	28.2	2.3	1.20364	0.034242	1.109022	3.57	3.29	96.43	97.25		
0.29972	0.76005	28.04	14.48	1.210128	0.536707	0.613421	28.28	27.96	71.72	72.01		
0.62807	0.76005	17.9	19.9	1.895642	1.284606	0.611036	45.24	45.30	54.75	54.76		
0.95638	0.76005	13.45	22.4	2.522825	1.924401	0.598424	55.72	55.61	44.28	43.37		
2.24432	0.30402	7.2	27.9	4.712778	4.477562	0.235216	88.07	87.16	11.93	11.48		

¹⁾ 1 ccm Jodlösung = 0.008483 g Jod.

²⁾ 1 ccm Lauge = 0.011555 g Jod.

Nach Schluss der vorliegenden Arbeit habe ich gefunden, dass Pisani¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der freien und gebundenen schwefeligen Säure neben Schwefelsäure angegeben hat, welche auf der Titrirung mit Jod und nachherigen Titrirung mit Natronlauge beruht, wo man mithin ebenfalls die entstandene Jodwasserstoffsäure titrit²⁾.

Obwohl Pisani einen ganz anderen Zweck verfolgte als durch die vorliegende Arbeit angestrebt wird, so möchte ich doch wegen der principiellen Aehnlichkeit beider Methoden auf die Arbeit Pisani's hinweisen.

Bielitz, im Februar 1887.

Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

123. Otto N. Witt: Ueber eine neue Bildungsweise der Azine.
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 10. Januar.)

So einfach und glatt die Entstehung und Darstellung der complicirteren, vom Benzil und Phenanthrenchinon, sowie vom Isatin abstammenden Azine ist, so mühsam ist die Beschaffung grösserer Mengen der einfacheren Repräsentanten dieser interessanten Körperklasse. Abgesehen von dem Umstände, dass nur die verschiedenen, nicht allzu leicht zu beschaffenden Orthodiamine als Ausgangsmaterial der bis jetzt bekannten Darstellungswisen dienen, leiden diese letzteren meist auch noch an dem Uebelstande sehr schlechter Ausbeuten. Von den beiden in der Naphtalinreihe anwendbaren Methoden liefert die ältere, von Hinsberg³⁾ angegebene, auf der Einwirkung von β -Naphtochinon beruhende, nur sehr kärgliche, die zweite, von mir ausgearbeitete (gemeinsame Oxydation des Diamins mit β -Naphtol) keineswegs befriedigende Resultate. Ich habe mich daher seit längerer Zeit bemüht, eine einfache und glatte Darstellungsmethode aufzufinden. Zu einer solchen schienen mir die leicht zugänglichen, vom β -Naphylamin abgeleiteten secundären Basen ein vorzügliches Ausgangsmaterial zu bilden. In der That lassen sich dieselben auf verschiedene Weise in Azine überführen, am einfachsten jedoch durch eine Reaction, welche ich bereits im Jahre 1882 beobachtet hatte, ohne indessen dieselbe damals weiter zu verfolgen.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1881, 412.

²⁾ Beleganalysen wurden keine angegeben.

³⁾ Hinsberg, Diese Berichte XVIII, 1228.