

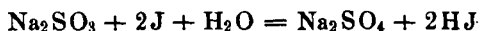
Meine Untersuchung ist noch nicht vollendet. Ich hoffe mir grössere Mengen metallischen Palladiums verschaffen und so grössere Quantitäten Wasserstoff wägen zu können, und mache diese vorläufige Mittheilung nur, um mir dieses Untersuchungsgebiet zu reserviren.

**468. Wilhelm Kalmann: Ueber volumetrische Jodbestimmung.**

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter diesem Titel erschien kürzlich in der Chemiker-Zeitung XI, pag. 754 eine Notiz von Theod. Salzer, worin derselbe auch meine in diesen Berichten<sup>1)</sup> publicirte Methode zur Titerstellung von Jodlösungen kurz bespricht.

Meine Methode beruht auf nachfolgender Reaction:



und Titrirung der entstandenen Jodwasserstoffsäure mit  $\frac{1}{10}$  normaler Lauge.

Hr. Salzer spricht die Vermuthung aus, dass, obwohl die von mir gegebenen Zahlen sehr gut untereinander stimmen, dies doch vielleicht nur daher rühre, dass ich stets im gleichen Verdünnungsgrade arbeitete, und die absolute Richtigkeit nicht erwiesen sei.

Vor Allem muss ich demgegenüber bemerken, dass ich die Bestimmungen durchaus nicht in gleichen Verdünnungsgraden durchgeführt habe, was wohl schon daraus hervorgeht, dass ich in meiner Publication ausdrücklich sage » . . . . von einer Natriumsulfitlösung, deren Gehalt ganz gleichgiltig ist, . . . . «.

Den wirklichen Gehalt der Natriumsulfitlösung an Sulfit habe ich allerdings nicht bestimmt, da derselbe bei der Titerstellung der Jodlösung ganz ohne Interesse ist. Im Nachfolgenden will ich aber den Nachweis führen, dass nicht nur in Bezug auf den Verbrauch an Lauge der Verdünnungsgrad der Flüssigkeit ganz ohne Belang ist, sofern nur die Verdünnung nicht so weit geht, dass dadurch die Erkennung des Endpunktes bei der Titrirung leidet, sondern dass auch in Bezug auf den Verbrauch an Natriumsulfitlösung der Verdünnungsgrad der Flüssigkeit ohne Einfluss ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 568.

Die Versuchsergebnisse habe ich in folgender Tabelle zusammen-  
gestellt:

	Natrium- sulfit- lösung ca. normal	$\frac{1}{10}$ normaler Lauge	Natrium- sulfit- lösung ca. $\frac{1}{2}$ norm.	$\frac{1}{10}$ normaler Lauge	Natrium- sulfit- lösung ca. $\frac{1}{10}$ norm.	$\frac{1}{10}$ normaler Lauge
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
40 ccm Jodlösung + 0 ccm H <sub>2</sub> O	4.1	26.4	7.6	26.4	40.7	26.4
40 ccm Jodlösung + 60 ccm H <sub>2</sub> O	4.1	26.4	7.6	26.4	41.4	26.4
40 ccm Jodlösung + 210 ccm H <sub>2</sub> O	4.1	26.4	7.55	26.4	42.2	26.4
40 ccm Jodlösung + 460 ccm H <sub>2</sub> O	4.1	26.25 <sup>1)</sup>	—	—	—	—
40 ccm Jodlösung + 0 ccm H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	43.5	—

Bezüglich der Resultate bei Anwendung von ca. normaler resp. halbnormaler Sulfidlösung ist nichts weiter zu bemerken, aus denselben ergibt sich, dass der Verdünnungsgrad auf den Verbrauch von Sulfidlösung ohne Einfluss ist; anders verhält es sich aber bei den Resultaten mit ca.  $\frac{1}{10}$  normaler Sulfidlösung, aus welchen sich gerade das Gegentheil von dem ergibt, was zu beweisen war.

Da jedoch Sulfidlösungen bekanntlich sehr leicht oxydirbar sind und zwar umsomehr, je verdünnter dieselben, ferner bei diesen Versuchen nach jeder Titrierung die Bürette frisch gefüllt werden musste, so habe ich, um mich zu überzeugen, ob wirklich der Verdünnungsgrad Ursache der verschiedenen Resultate sei, zum Schlusse noch einmal 40 ccm Jodlösung ohne Zusatz von Wasser titriert und abermals mehr Sulfidlösung verbraucht, woraus sich folgern lässt, dass nicht der Verdünnungsgrad Ursache des stetig steigenden Verbrauches an Sulfidlösung sei, sondern die vorschreitende Oxydation derselben.

Ich glaube hierdurch den Beweis geliefert zu haben, dass die von mir angegebene Methode zur Titerstellung von Jodlösungen auch bei sehr verschiedenen Verdünnungsgraden übereinstimmende Resultate liefert, möchte aber empfehlen, mit der Verdünnung lieber nicht zu weit zu gehen, da, wie auch Salzer bemerkt, die Bestimmung kleiner Mengen freier Säure um so schwieriger ist, je grösser die Flüssigkeitsmenge.

<sup>1)</sup> Die Verdünnung war bereits so, dass ein genaues Erkennen des Umschlages nicht möglich war, und wurden daher weitere Versuche bei diesem Verdünnungsgrade nicht gemacht.

Es bleibt mir nun noch übrig, die wahrscheinliche Ursache der Verschiedenheit der Resultate vorstehender Untersuchungen mit jenen Salzer's aufzuklären.

Salzer fand, dass bei Einwirkung von Jod auf neutrales schweflig-saures Natrium der Grad der Verdünnung von wesentlichem Einflusse auf den Jodverbrauch ist, wovon ich mich ebenfalls zu wiederholten Malen überzeugt habe.

Meiner Meinung nach liegt der Unterschied darin, dass Salzer ein gemessenes Volumen der Sulfitlösung mit Jodlösung titirt und daher stets Sulfit in der Flüssigkeit im Ueberschusse ist, während ich ein gemessenes Volumen der Jodlösung mit Natriumsulfitlösung bis zur Entfärbung titire und daher nie einen Ueberschuss von Sulfit in der Flüssigkeit habe.

Geht man über den Punkt, bei welchem gerade Entfärbung eintritt, hinaus, so färbt sich schon nach Zusatz von einigen Tropfen Sulfitlösung die Flüssigkeit wieder gelblich. Diese Färbung rührt allerdings nicht von freiem Jod her, da weder mit Schwefelkohlenstoff noch mit Stärkekleister die Jodreaction eintritt, doch zeigt sie eintretende Zersetzungsprocesse an.

Hieran anschliessend möchte ich auch erwähnen, dass ziemlich starke Bisulfitlösungen, die beim Titiren mit Jodlösung keine übereinstimmenden Resultate lieferten, auch wenn mit Natriumbicarbonat versetzt war, solche sofort ergeben, wenn man umgekehrt vorgeht und ein gemessenes Volumen der Jodlösung mit der Bisulfitlösung titirt.

Bielitz, im Juli 1887. Labor. der K. K. Staatsgewerbeschule.

#### 489. René Bohn und C. Graebe: Ueber Galloflavin.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Galloflavin wurde von dem Einen von uns (René Bohn) in der B. Anilin- und Sodafabrik<sup>1)</sup> entdeckt und wir haben es dann unternommen, dasselbe gemeinschaftlich zu untersuchen. Dasselbe entsteht durch Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Alkali und bei niedriger Temperatur. Eigenschaften sowie Zusammensetzung zeigen, dass es von den bisher untersuchten Oxydationsproducten der Gallussäure vollkommen ver-

<sup>1)</sup> Diese Fabrik hat auf dasselbe am 20. April 1886 ein Patent eingereicht (diese Berichte XX, Referate S. 34).