

berührt zu werden, und daher ist eine Temperaturerhöhung auf diese Weise ausgeschlossen.

Die Grösse des Reaktionsgefässes und Gasmessrohres richtet sich je nach der Menge der auf einander reagierenden Flüssigkeiten und des entwickelten Gases. Das erstere ist für Aufnahme von circa 50—60 cc Flüssigkeit, das zweite für 100 cc Gas berechnet, was in den meisten Fällen vollkommen genügt.

Die Bürette kann auch von verschiedenem Kaliber sein. Für Analyse der Nitrose genügt schon eine 5 cc fassende aber sehr genau kalibrierte Bürette, hingegen für andere Bestimmungen wäre vorteilhafter eine 10—15 cc fassende Bürette zu benutzen. Bei Bestellungen wäre also darauf Rücksicht zu nehmen¹⁾.

Ich erlaube mir noch an dieser Stelle dem Herrn Professor J. v. Kowalski für die mir gütigst gelieferten materiellen Hilfsmittel bei der Ausführung der Probeversuche meinen Dank auszusprechen.

Physikalisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

Ein Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure.

Von

Joh. Pinnow.

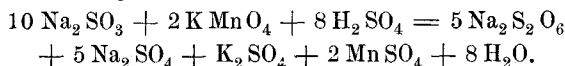
Im Handbuch der chemischen Technologie von Dammer (1895) I, 120 findet sich auf Grund einer Privatmitteilung von J. Kolb der Vorschlag, schweflige und unterschweflige Säure neben einander in der Weise zu bestimmen, dass man ihr Gemisch einmal mit Jod und dann auch mit Permanganat titriert. Während Sulfit von beiden Oxydationsmitteln äquivalente Mengen verbrauchte, sollte Thiosulfat gegenüber Permanganat gemäß der Oxydation zu Sulfat eine viermal so starke Reduktionswirkung ausüben als bei dem Übergang in Tetrathionat durch Jodlösung. Das Verfahren wurde seitens des Verfassers dieser Mitteilung auch in die chemische Technologie von Kersting und Horn²⁾ übernommen, ist indessen aus der Reihe analytischer Methoden zu streichen. Dass sich Permanganat zur Titration des Thiosulfats nicht eignet, hat bereits L. Dobbin³⁾ gezeigt, und dass seine Verwendung

¹⁾ Die Anfertigung des Gasvolumeters ist an die Firma Wagner und Munz, München, Karlstrasse 7 übertragen worden.

²⁾ Bd. I, S. 67; 1902 erschienen bei J. J. Weber.

³⁾ Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 212 (1901).

zur Bestimmung des Sulfits zu geringeren Werten führt, lehren die folgenden Zeilen. Der geringere Verbrauch an Oxydationsmittel im Vergleich zu dem der Jodlösung rührt her von der Oxydation eines nicht unbeträchtlichen Teiles des Sulfits (im Mittel 15 %) zu Dithionat ¹⁾ gemäß der Gleichung:



Zur Titration wurden 10 cc einer circa 2,5 prozentigen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfit zu 20 cc $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung gegeben, die mit 5 cc Schwefelsäure (1:3 Volumen) angesäuert waren. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute trübte sich die Flüssigkeit durch Mangansuperoxydhydrat, wurde aber auf Zusatz von 5 cc einer $\frac{n}{10}$ -Eisenvitriollösung, deren Gehalt dicht vor und nach der Versuchsreihe durch mehrere Bestimmungen kontrolliert war, wieder völlig klar. Die bei der nun folgenden Titration mit Permanganat eintretende, schwache Rotfärbung hielt sich mindestens eine viertel Stunde lang, ein Beweis, dass die Oxydation des Sulfits mit Permanganat in der Kälte als beendet angesehen werden musste.

Der Titer der Permanganatlösung wurde an Mohr'schem Salz, der der Thiosulfat-, beziehungsweise Jodlösung an Kaliumbichromat geprüft. Hält man die in den »Vereinbarungen« gegebene Vorschrift (15 cc 10 prozentige Jodkaliumlösung, 5 cc officinelle Salzsäure, 100 cc Wasser, 20 cc Bichromatlösung von 3,8694 g im Liter) inne, so ist der Thiosulfatverbrauch der gleiche, ob man sofort nach der Mischung, 10 Minuten oder gar 2 Stunden später titriert. Die $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wurde mit frisch ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser auf etwa das Sechsfache verdünnt, die Sulfitlösung einfließen gelassen und mit Thiosulfat zurückgemessen.

cc Jodlösung . . .	17,64	18,5	18,91	19,65	20,27
cc Permanganat . .	16,1; 16,15 ²⁾	16,95	17,39	17,85	18,5
% Sulfit gefunden durch K Mn O ₄ . .	91,3; 91,6	91,6	91,4	90,9	91,3

¹⁾ W. R. Hodgkinson und J. Young (Chem.-News **66**, 199) erhielten nur Sulfate bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Permanganat.

²⁾ Die Lösung war mit 20 cc verdünnter Schwefelsäure vermischt worden.

Da die Sulfitlösung sich zu schnell verändert, wurden die Proben aus den unteren Schichten derselben ohne Unterbrechung (von dem Zugeben der Eisenvitriollösung abgesehen) entnommen, und dann erst wurde titriert. Das Einfließenlassen der Eisenvitriollösung richtete ich so ein, dass das Permanganat mindestens eine Minute auf die schweflige Säure wirkte. Um den äusserst geringen Einfluss der verschiedenen Bedingungen mit Sicherheit hervortreten zu lassen, mussten die Versuche umschichtig wiederholt werden derart, dass No. 1 wie 3 und No. 2 wie 4 angeordnet waren. In den einzelnen Gruppen sind die Versuche in ihrer zeitlichen Reihenfolge wiedergegeben.

Die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure mittels Permanganats wird durch höhere Konzentration eingeschränkt, durch Änderung der Temperatur und der Säuremenge nicht nennenswert beeinflusst.

Einfluss der Konzentration.

Zu Versuch 2 und 4 der folgenden Tabelle wurde die angesäuerte Permanganatlösung mit 150 cc frisch ausgekochten und bei Luftabschluss gekühlten Wassers verdünnt.

10 cc Sulfitlösung verbrauchten					
$\frac{n}{10}$ Jodlösung cc	$\frac{n}{10}$ Permanganat cc				$\frac{n}{10}$ Jodlösung cc
18,61	17,24	17,46	17,12	17,33	17,64
Prozente:	92,6	93,8	92,0	93,1	94,8
No. 1	2	3	4	5	6

Zum Vergleiche muss natürlich das Mittel der flankierenden Versuche herangezogen werden. Für die zweite Titration mit Jodlösung (No. 6) war 20 Minuten nach der ersten die Probe entnommen, während die Probeentnahme für die letzte Permanganattitration bereits nach 5 Minuten erledigt war.

Einfluss der Temperatur.

Für Versuch 2 und 4 wurde die angesäuerte Permanganatlösung mit 200 cc ausgekochten und abgekühlten, für Versuch 3 und 5 mit

der gleichen Menge heissen Wassers vor Zugabe des Sulfits verdünnt. Die heissen Lösungen wurden während der Zugabe des Sulfits gut mit einem Thermometer umgerührt; die Braunisteinausscheidung begann bereits während dieser Operation, wurde aber auch hier sofort durch Eisenvitriol beseitigt. Als Oxydationstemperatur ist die nach Zugabe des Sulfits abgelesene gesetzt.

10 cc Sulfitlösung verbrauchten				
$\frac{n}{10}$ Jodlösung cc	$\frac{n}{10}$ Permanganat cc			
18,1	16,45	16,43	16,31	16,35
Temperatur	20°	67,5°	20°	66° C.
No. 1	2	3	4	5

Einfluss der Reaktion und der Säurekonzentration.

M. Hönig und E. Zatzek¹⁾ geben an, dass Sulfiten der Alkalien nicht in der sauren, wohl aber in der neutralen wie der alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständig von Permanganat oxydiert werden, und im Handbuch der chemischen Technologie von Dammer (l. c.) ist in einer Fussnote demgemäß der Vorschlag gemacht, die Permanganatlösung statt mit Mineralsäure mit Essigsäure zu versetzen. Wie die folgende Versuchsreihe lehrt, gibt die Oxydation in neutraler Lösung ein nur wenig, die in alkalischer ein ausgesprochen günstigeres Resultat, ohne dass der Uebergang des Sulfits in Sulfat vollständig wäre.

Um das bei der Zersetzung des Permanganats auftretende Kali abzusättigen, war nach dem Vorschlage eines Patentes bei Versuch 4 und 7 je 1 g Magnesiumsulfat in gesättigter Lösung zugegeben worden. Für Versuch 3 war mit 10, für Versuch 6 mit 20 cc $\frac{n}{2}$ NaOH alkalisch gemacht. Während der Entnahme der Sulfitproben verflossen nur 6 Minuten, die Oxydation der Lösung dürfte daher 1,5 % nicht überschreiten. Vor Zugabe des Eisenvitriols wurden die Lösungen 3, 4, 6

¹⁾ Monatshefte f. Chemie **4**, 738 (1884); diese Zeitschrift **23**, 222.

und 7 mit Schwefelsäure stark angesäuert; die Lösungen wurden hierbei farblos, das Mangansuperoxydhydrat setzte sich zu Boden und liess sich besonders in 4 und 7 nur schwer durch Eisenvitriol in Lösung bringen. Die Farbe der alkalischen Lösungen schlug bereits während des Einfließenlassens der Sulfitlösung in Grün um, und bei sämtlichen nicht angesäuerten Lösungen begann nach wenigen Sekunden die Abscheidung des Mangansuperoxydhydrates.

10 cc Sulfitlösung verbrauchten						
$\frac{n}{10}$ Jodlösung	$\frac{n}{10}$ Permanganat cc					
18,02	16,96	17,52	17,0	16,81	17,37	16,98
Prozente:	94,1	97,2	94,3	93,3	96,4	94,2
	sauer	alkal.	neutral	sauer	alkal.	neutral
No. 1	2	3	4	5	6	7

10 cc Sulfitlösung verbrauchten cc $\frac{n}{10}$ K Mn O ₄				
	17,53	17,46	17,48	17,36
Gehalt an cc H ₂ SO ₄ (1 : 3 Vol.)	5	20	5	20

Um durch einen direkten Versuch darzutun, dass bei der Oxydation der Alkalisulfite durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung Dithionat entsteht, wurde Kaliumsulfatlösung, enthaltend 14,7 g SO₂, in zehn Portionen zu $\frac{3}{4}$ l Wasser und 16 cc konzentrierter Schwefelsäure gegeben und nach jedem Sulfitzusatz 5prozentige Permanganatlösung einfließen gelassen bis zur beginnenden Rötung unter Kühlen durch Einwerfen einiger Eisstücke und gutem Rühren. Freie Schwefelsäure und Sulfat wie auch Mangan wurden durch Baryumkarbonat, beziehungsweise Baryt, beseitigt, ein Teil des Kaliumsulfats auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in heissem Wasser entfernt. Das erhaltene Salz war neutral und glich in Kristallform, Löslichkeit und Verhalten zu polarisiertem Licht dem Kaliumdithionat. Mit Chlorbaryum wurde erst ein Niederschlag

erhalten beim Kochen mit Salzsäure und Jodlösung unter Entfärbung der Letzteren.

0,3400 g Substanz: 0,6641 g BaSO₄ (nach Oxydation mit Bromsalzsäure)

0,3053 g Substanz: 0,2208 g K₂SO₄.

Berechnet für K₂S₂O₆ S 26,89 % K 32,73 %

Gefunden « « « 26,83 « « 32,42 «.

Die Ausbeute an reinem Dithionat (1,5 g) blieb hinter der aus obigen Titrationen berechneten erheblich zurück.

Für die Sulfitbestimmung wurde die Jodlösung stets auf das Sechsfache mit frisch ausgekochtem Wasser verdünnt, da andernfalls im Einklang mit Volhard's¹⁾ Beobachtungen der Jodverbrauch zu niedrig ausfiel. Ob die Sulfitlösung angesäuert war oder nicht, machte für diesen Einfluss der Konzentration der Jodlösung nichts aus, bildet sich doch freie Säure während der Reaktion. Der Behauptung A. Berg's²⁾, dass die Titration der schwefligen Säure mittels Jods stets richtige Zahlen gibt, sofern Sauerstoff ausgeschaltet wird, weil die durch Jodwasserstoff vermittelte Reaktion: $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ zu langsam verläuft, als dass sie einen merklichen Einfluss auf das Resultat ausüben könnte, muss ich auf Grund der nachstehenden Zahlen widersprechen.

10 cc neutraler Sulfitlösung verbrauchten beim Einfließenlassen in überschüssige Jodlösung und Zurückmessen mit Thiosulfat:

cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung	17,18	17,5	17,16	17,45
	konzentriert	verdünnt	konzentriert	verdünnt

15 cc angesäuerter Sulfitlösung (5 cc offizineller HCl in 100 cc) verbrauchten:

cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung	17,25	17,51	17,16	17,48
	konzentriert	verdünnt	konzentriert	verdünnt

¹⁾ Liebig's Annalen **242**, 93; diese Zeitschrift **27**, 71.

²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1077 (1903).