

zunahme oft sehr abhängig. Ich habe deshalb insbesondere dort, wo der Schmelzpunkt eines Präparates der nächsten Krystallfraktion zu prüfen war, an das Thermometer eine zweite Kapillare mit dem zu vergleichenden Präparate angeheftet. Um festzustellen, worauf diese große Differenz beruht, sehe ich mich veranlaßt, die aus dem Fleischextrakte erhaltenen Alaninpräparate einer besonderen weiteren Reinigung zu unterziehen und durch andere Untersuchungen, soweit die Menge dieser Präparate reicht, die Art dieses Alanins womöglich zu bestimmen. Über die Fortsetzung dieser Untersuchungen werde ich demnächst berichten.

Über die Verwendung von Jodsäure in der Maßanalyse.

Von

Th. Schumacher und E. Feder.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Aachen.

Der qualitative Nachweis der Schwefligen Säure wird bekanntlich zumeist mit Kaliumjodat und Stärkelösung geführt; das durch Reduktion der Jodsäure ausgeschiedene Jod bildet blaue Jodstärke. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die quantitative Bestimmung der Schwefligen Säure wird dagegen meist nach dem Verfahren von Haas¹⁾ ausgeführt, indem die Sulfidlösung mit Phosphorsäure angesäuert und der Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen wird; das übergehende Schwefeldioxyd wird dann in Jodlösung aufgefangen und die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens muß jedoch stets die zuerst von A. Beythien²⁾ beobachtete Tatsache berücksichtigt werden, daß das durch Verbrennung des Leuchtgases gebildete Schwefeldioxyd beim Verjagen des Jods leicht in die Jodlösung gelangt und hier zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Größe des auf diese Weise entstehenden Bestimmungsfehlers wird naturgemäß abhängen vom Partialdruck des Schwefeldioxyds bzw. vom Schwefelgehalt des Leuchtgases³⁾. Im hiesigen Laboratorium ausgeführte Analysen ergaben ganz erhebliche Fehler. 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung, auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Jods erhitzt, ergaben durch Fällung mit Baryumchlorid 4,5 mg Baryumsulfat.

Dann wurden im Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes⁴⁾ Versuche angestellt, dieses Verfahren abzukürzen, indem eine titrierte Jodlösung in bestimmter Menge vorgelegt und das zur Oxydation nicht verbrauchte Jod nachher mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wurde. Die weitere Befolgung dieses Weges erschien jedoch nicht angebracht, weil durch den Kohlensäurestrom Jod mit fortgeführt wurde.

Die an erster Stelle besprochene, allgemein benutzte Reaktion auf Schweflige

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 1882, 15, 154.

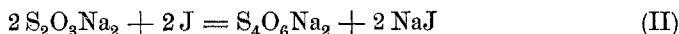
²⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 497.

³⁾ Das Aachener Leuchtgas enthält in 100 cbm 40–45 g Schwefel.

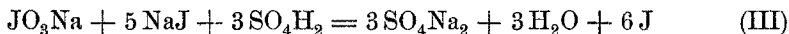
⁴⁾ Vergl. H. Schmidt: Über das Vorkommen der Schwefligen Säure in Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln. Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, 21, 235.

Säure wurde in quantitativer Hinsicht wenig verwendet. Daß auch Jodsäure, wie Bromsäure zur quantitativen Bestimmung der Schwefligen Säure geeignet sei, zeigten W. Feit und K. Kubierschky¹⁾ und ebenso Schwicker²⁾. Sie benutzten eine Jodatlösung von bekanntem Titer und stellten nach der Oxydation der Schwefligen Säure die Menge des nicht reduzierten Jodats mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung fest; und zwar verjagten die beiden ersteren das bei der Reduktion ausgeschiedene Jod, während Schwicker dasselbe mittitrieren läßt.

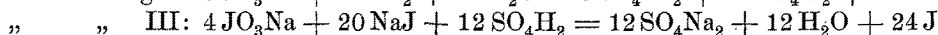
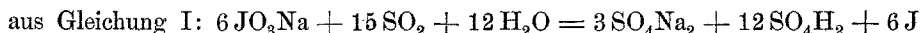
Wir stellten nun Versuche an, ob sich die Schweflige Säure nicht bestimmen lasse durch einfache Titration des aus dem Kaliumjodat durch Reduktion ausgeschiedenen Jods, ohne Berücksichtigung der noch vorhandenen Menge Jodat. Es wurde eine bekannte Menge Sulfid mit Phosphorsäure angesäuert und im Kohlensäurestrom in eine vorgelegte Lösung von Jodsäurem Kali destilliert. Im Augenblicke wo in der Vorlage die Ausscheidung von Jod begann, wurde der Kohlensäurestrom so geregelt, daß durch die Waschflasche in der Minute nur etwa 10—12 Gasblasen durchgingen. Die ausgeschiedene Menge Jod wurde dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Dabei entsteht Alkalijodid:



Lösungen von Alkalijodat und -jodid wirken aber bekanntlich bei Gegenwart geringster Mengen Säure sofort aufeinander ein unter Abscheidung von Jod; die durch die Oxydation der Schwefligen Säure gebildete freie Schwefelsäure mußte also während des Titrierens eine derartige Einwirkung des Alkalijodats auf das hierbei gebildete Natriumjodid auslösen, eine Einwirkung, die durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Multipliziert man nun die Gleichung (I) mit 3 und Gleichung (III) mit 4, um in beide Gleichungen die gleiche Anzahl von Molekülen SO_4H_2 zu bringen, so erhält man



Man findet also außer den ursprünglichen 6 Jod noch weitere 24 Jod, mithin im ganzen die fünffache Menge des nach der ersten Gleichung ausgeschiedenen Jods.

Neutralisiert man jedoch vor dem Titrieren die durch Oxydation der Schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure z. B. mit etwas Calciumkarbonat, so unterbleibt der sekundäre Prozeß der durch die Säurewirkung auf das Alkalijodid-jodat-Gemisch bedingten Jodausscheidung; es werden nur die 6 Jod der ersten Gleichung titriert. Die derart ausgeführten Analysen lieferten befriedigende Ergebnisse. So wurden an Natriumsulfid ($\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$)

gefunden:	36,2	58,3	86,7	138,1 mg
statt:	36,0	58,4	86,6	136,8 „

Erwähnt soll noch werden, daß, um eine Vertreibung von Jod aus der Vorlage, die trotz des äußerst geringen Kohlensäuredurchgangs spurenweise noch stattfinden konnte, gänzlich zu vermeiden, mit der vorgelegten Flasche noch ein kleines Gläschen

¹⁾ Chem.-Ztg. 1891, 15, 351.

²⁾ Chem.-Ztg. 1891, 15, 845.

mit Glasperlen, die mit Jodkalilösung getränkt waren, verbunden wurde. Diese kaum freies Jod enthaltende Lösung wurde dann nach dem Neutralisieren der Säure in die zu titrierende Flüssigkeit gespült. Durch ein vor diesem Waschgläschen angebrachtes, kleines Gefäß mit Stärkelösung überzeugten wir uns, daß kein Jod aus der Vorlage entwich. Mit Versuchen über die Anwendbarkeit des Verfahrens und die zweckmäßigste Art der Ausführung, namentlich bei nahrungsmittelchemischen Untersuchungen, sind wir noch beschäftigt.

Die bekannte Tatsache, daß ein Gemisch von Alkalijodid- und Alkalijodatlösung als ein ungemein scharfes Reagens auf Säure-Jonen zu gelten hat, führt leicht zu der Erwägung, daß eine solche Lösung sehr geeignet sein muß, um mit Hilfe von Normalsäure Natriumthiosulfatlösung einzustellen. Das Ergebnis der angestellten Versuche entsprach durchaus den gehegten Erwartungen. Eine Natriumthiosulfatlösung, die gegen Kaliumdichromatlösung eingestellt war, wurde auf die angegebene Weise untersucht. Die Ergebnisse waren in beiden Fällen völlig übereinstimmend. Dabei wurde zur Einstellung von Normallösung eine Lösung von 1 g Kaliumjodat und 3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser verwendet, zur Einstellung von $\frac{1}{10}$ Normallösung eine solche von 0,1 g Kaliumjodat und 0,3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser. Zu der gemischten Salzlösung wurden dann 20 ccm Normalsäure bzw. $\frac{1}{10}$ Normalsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure, gefügt; das ausgeschiedene Jod wurde sofort mit der einzustellenden Thiosulfatlösung titriert.

Umgekehrt war dann auch eine Einstellung der Säuren mittels Thiosulfatlösung möglich. Die erwähnte Salzlösung wurde mit 20 ccm Natriumthiosulfatlösung versetzt und dann mit der zu untersuchenden Säure unter Stärkezusatz auf Blaufärbung titriert. Auf diese Weise ist die Möglichkeit der Einstellung von Säuren gegen das so titerbeständige Kaliumdichromat gegeben.

Weiter läßt sich eine gemischte Lösung von Alkalijodat und Alkalijodid zur gelegentlichen schnellen Darstellung von volumetrischen Jodlösungen verwerten. Wenn man z. B. zu einer Lösung von 5 g Kaliumjodat und 25 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser genau 100 ccm N.-Schwefelsäure fügt, das ausgeschiedene Jod in dem überschüssigen Jodkalium sich lösen läßt und dann auf 1000 ccm mit destilliertem Wasser auffüllt, so erhält man eine $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung. Die Anwendung einer derart hergestellten Jodlösung erfährt allerdings insofern eine gewisse Einschränkung, als sie niemals bei Anwesenheit von Spuren irgend einer Säure erfolgen kann.

Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine.

Von

Dr. Otto Krug in Speyer.

Schon vor längerer Zeit wurde gelegentlich der Buchkontrolle im Vollzuge des Weingesetzes die Erfahrung gemacht, daß von größeren Drogengeschäften außer den bekannten Weinschmiermitteln wie Glycerin, Milchsäure u. s. w. auch große Mengen natronhaltige Chemikalien (Natrium bicarbonicum, Natrium phosphoricum u. s. w.) an gewisse Stellen geliefert worden waren, um zweifellos für die Zwecke der Herstellung von Kunstwein Verwendung zu finden. Es lag daher der Gedanke sehr nahe, bei