

## Kritische Untersuchungen zur Analyse von Hyposulfit-Präparaten.

Von

H. Zocher und Hj. Saechtling.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

[Eingegangen am 16. August 1939.]

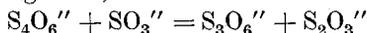
Die quantitative Analyse von Hyposulfitpräparaten ist infolge der Unbeständigkeit der unterschwefligen Säure eine sehr unerfreuliche Aufgabe. Es gibt kein reines Hyposulfit, an dem man die Methoden erproben könnte, sondern alle Präparate enthalten Zersetzungsprodukte, und der Zersetzungsgrad ändert sich ständig in schwer kontrollierbarer Weise. Die entstehenden Verunreinigungen — Thiosulfat und Sulfit bzw. Bisulfit — nehmen selbst an den Oxydations-Reduktionsreaktionen teil, auf denen die Analysenmethoden des Hyposulfits beruhen. Infolgedessen ist es schwer, die Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte zu beurteilen. Wir haben uns bemüht, durch Kombination der Bestimmungsmethoden für die reduzierenden Schwefel-Sauerstoff-Ionen mit Gesamtanalysen der Präparate zu einem sicheren Urteil über die Brauchbarkeit der üblichen Bestimmungen zu gelangen und eine Methodik zur Bestimmung des Hyposulfits zu entwickeln, deren Ergebnisse unabhängig von dem Gehalt an Zersetzungsprodukten sind.

Ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Hydrosulfit, Thiosulfat und Sulfit nebeneinander ist von R. Wollak<sup>1)</sup> ausgearbeitet worden. Es besteht in drei Titrationen:

1. Durch Auflösung des Hyposulfitpräparates in überschüssiger Jodlösung wird Hyposulfit in Bisulfat (Verbrauch 6 J je Mol  $S_2O_4''$ ), Sulfit in Sulfat (2 J je Mol  $SO_3''$ ), Thiosulfat in Tetrathionat (1 J je Mol  $S_2O_3''$ ) übergeführt; der Jodüberschuß wird zurücktitriert.

2. Durch Auflösung des Hyposulfitpräparates in Formaldehydlösung wird Sulfit als Formaldehyd-Bisulfit für Jod unangreifbar gemacht; das Formaldehyd-Sulfoxylat (4 J je Mol  $S_2O_4''$ ) und Thiosulfat werden mit Jod titriert.

3. „Sulfitverfahren“<sup>2)</sup> zur Thiosulfatbestimmung: Das Präparat wird in überschüssiger Jodlösung aufgelöst, dann wird Sulfit zur Zerstörung des Jodüberschusses und weiter bei alkalischer Reaktion in großem Überschuß zugesetzt, damit die Reaktion



<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. 80, 1 (1930). — <sup>2)</sup> A. Kurtenacker, Ztschrift. f. anorg. Chem. 134, 265 (1924); vgl. diese Ztschrift. 80, 2 (1930).

vollständig nach der rechten Seite abläuft. Das dabei neu gebildete Thiosulfat wird nach dem Ansäuern und Abbinden des Sulfitüberschusses mit Formaldehyd mit Jod titriert ( $\frac{1}{2}$  J je Mol  $S_2O_3''$ ).

Die erste und die zweite Bestimmung ergeben nach unseren Erfahrungen brauchbare Resultate, wenn man genügend vorsichtig arbeitet. Eine allgemeine Vorsichtsmaßregel für Hyposulfitanalysen besteht darin, die Proben aus dem Innern des Vorrates zu entnehmen, rasch zu wägen und aufzulösen. Durch Aufbewahrung von Proben an der Luft und etwaige Vermischung von Proben von verschiedenen Stellen kann sich der Gehalt manchmal um mehrere Prozent verringern. Die Unterschiede des Gehaltes an der Oberfläche und im Innern eines größeren Hyposulfitvorrates können zwar auch beträchtlich sein, doch betrifft die oberflächliche Gehaltsverminderung meist nur einen geringen Bruchteil des Präparates. Beim Einbringen des Präparates in das Lösegefäß dürfen keine Teilchen an der Wand haften und so für einige Zeit der Luft ausgesetzt bleiben.

Die Jodlösung bei der ersten Bestimmung darf nicht sauer sein und auch durch die ersten eingetragenen Anteile des Präparates nicht zu sauer werden. Am besten puffert man sie mit Natriumacetat und säuert dann vor der Titration mit Essigsäure an.

Die Formaldehydlösung bei der zweiten Bestimmung soll einen  $p_H$ -Wert von 7—8 haben. Der Formaldehydgehalt soll mehr als das Vierfache des zur Formaldehyd-Sulfoxylatbildung erforderlichen betragen; er kann unbedenklich auf das Achtzigfache ansteigen. Vor der Titration muß die Lösung auf einen  $p_H$ -Wert von 5—4 angesäuert werden, damit das Formaldehyd-Bisulfit gegen Jod völlig beständig ist. Beim Stehen vermindert sich der Gehalt von Formaldehyd-Sulfoxylatlösungen unter Umständen schon in  $\frac{1}{2}$  Stde. um etwa 1%. Die Gehaltsverminderung erfolgt durch Reduktion sowohl von im Wasser gelöstem Sauerstoff als auch von Luftsauerstoff. Man soll also die Lösungen sofort titrieren. Wenn man auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, ist die Verwendung von luftfreiem Wasser zweckmäßig; und wenn man die Lösung doch stehen lassen muß, dann nur in einem bis in den Hals gefüllten, enghalsigen, verstopferten Kolben.

Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln haben wir verlässlich reproduzierbare Resultate erhalten, die auch in Übereinstimmung mit der Gesamtanalyse sind. Die Grenze der Reproduzierbarkeit ergab sich allerdings empirisch bei Hunderten von Bestimmungen immer wieder zu 0,5%, das ist etwa das Dreifache der aus den Ablesefehlern zu berechnenden Fehlergrenze.

Auch durch Gegenwart von Zink-Ionen werden die Bestimmungen nicht beeinträchtigt.

Die dritte Bestimmung, das „Sulfitverfahren“ in der Anwendung auf die Thiosulfatverunreinigungen im Hyposulfit, ergab dagegen trotz

umfangreicher Bemühungen keine brauchbaren Werte. Bei allen möglichen Konzentrationsverhältnissen der Reagenzien blaßt der Umschlag in kurzer Zeit wieder aus; auch im Überschuß zugesetztes Jod wird so rasch verbraucht, daß seine Rücktitration nicht sicher möglich ist. Das Bisulfit-Formaldehyd-Gleichgewicht liegt hier nicht so weit auf der Seite der Additionsverbindung, daß ihr nicht Sulfit durch einen Akzeptor, wie Jod oder auch Tetrathionat, mit merklicher Geschwindigkeit entzogen werden könnte. Namentlich bei der Bestimmung kleiner, vorsichtig zu titrierender Thiosulfatmengen, wie sie hier im allgemeinen vorliegen, ist die Beurteilung des Endpunktes so unsicher, daß die Methode nicht empfohlen werden kann.

Für praktische Zwecke wird man meist auf die Thiosulfatbestimmung überhaupt verzichten und den Verbrauch bei der Titration der Formaldehydlösung als Hyposulfit in Rechnung setzen können. Die Beimengungen von Thiosulfat, und zwar auch in Hyposulfit, das in Zersetzung begriffen ist, sind immer klein. Sie überschreiten kaum 2% des Hyposulfitgehaltes. Thiosulfat verbraucht ein Viertel der äquimolaren Menge Hyposulfit an Jodlösung; der Verbrauch von 2% Natriumthiosulfat entspricht also dem von 0,55% Natriumhyposulfit. Dieser Betrag liegt an der Fehlergrenze.

Für die Bestimmung des Hyposulfitgehaltes selbst sind wir auf die alte Beobachtung von A. Seyewetz und Bloch<sup>1)</sup> zurückgegangen, daß Silber in ammoniakalischer Lösung von Hyposulfit nach der Gleichung

$$2 \text{Ag} + 4 \text{NH}_3 + \text{S}_2\text{O}_4'' + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{NH}_4' + 2 \text{SO}_3'' + 2 \text{Ag}$$

quantitativ reduziert wird, während andere Schwefel-Sauerstoff-Ionen unwirksam sein sollen. Die Reaktion kann tatsächlich in dieser Weise geführt werden. Voraussetzung dafür ist zunächst hohe Ammoniakkonzentration. Dann erfolgt die Abscheidung des Silbers augenblicklich, und zwar zunächst in sehr fein verteilter Form. Der Niederschlag ballt sich rasch zusammen; durch Zugabe von Ammoniumsalz, vorzugsweise Ammoniumacetat, kann die Zusammenballung gefördert werden. Es ist auch zweckmäßig, das Gemisch einige Minuten zu erwärmen. Die Erwärmung darf aber nicht zu stark sein und nicht zu lange dauern. Sonst wird, wie wir in Leerversuchen und auch bei der Ausarbeitung der Analysen bemerkt haben, durch die Einwirkung von Thiosulfat Silbersulfid abgeschieden. Bei Einhaltung der erprobten Arbeitsvorschrift besteht aber der Niederschlag praktisch aus metallischem Silber. Bei längerem Erwärmen, bei sehr langem Stehen auch in der Kälte, reduziert auch das Sulfit Silber. Durch Gegenwart von Zink-Ionen wird die Reaktion nicht beeinträchtigt.

Der Niederschlag wird am einfachsten als solcher zur Wägung gebracht. Man kann ihn aber natürlich auch mit Salpetersäure auflösen

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschrft. 47, 179 (1903).

und die Lösung mit Rhodanid titrieren. Die Auflösung in Salpetersäure ist etwas unbequem, weil man zur Vertreibung der Stickoxyde einige Zeit zum Sieden erhitzen und dann wieder abkühlen muß. Wir haben daher noch eine andere Methode ausprobiert, die sich an die jodometrischen Verfahren anschließt und vielleicht manchmal bei kleinen Reihen solcher Bestimmungen von Vorteil sein kann.

Silber reagiert ziemlich leicht mit elementarem Jod, wenn auch normalerweise nur oberflächlich. Wenn man das Silberjodid in Lösung bringt, so kann man die Reaktion durchgreifend gestalten. In konz. Kaliumjodidlösung ist Silberjodid gut löslich, so daß durch Schütteln mit einer entsprechenden Jod-Jodkaliumlösung das gefällte Silber klar aufgelöst werden kann. Beim Verdünnen mit Wasser fällt Silberjodid aus, die Rücktitration des überschüssigen Jods wird aber dadurch nicht gestört. Den quantitativen Verlauf der Reaktion haben wir zunächst unter übersichtlichen Bedingungen, und zwar an mit Hydroxylamin reduzierten Silber geprüft; auch mit Hyposulfit können so befriedigende Bestimmungen ausgeführt werden.

Die Fehlergrenze der Bestimmungen wurde auch bei der Silberfällung mit Hyposulfit zu 0,5–0,6% gefunden. Offenbar beruht diese bei allen Hyposulfitbestimmungen auftretende hohe Fehlergrenze auf der Zersetzlichkeit des Materials, infolge deren auch bei sorgfältiger Wahl der Bedingungen Nebenreaktionen nicht völlig ausgeschlossen werden können. Die Genauigkeit der indirekten Bestimmung der Verunreinigungen ist unter diesen Verhältnissen sehr gering. Wenn ihr Gehalt einige Prozent des Hyposulfitgehaltes beträgt, so kann der Wert der zu bildenden Differenz weniger als 1% ihrer Glieder sein, so daß Fehler von 100% des Gehaltes möglich sind.

#### Arbeitsvorschriften für die Silberfällung.

**Fällungslösung.** Für jede Bestimmung werden 60 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung mit 30–40 *ccm* konz. Ammoniak versetzt, oder es wird eine Lösung von 1 g Silbernitrat mit 6 *ccm* n-Salzsäure gefällt und das Silberchlorid nach dem Auswaschen in 40 *ccm* konz. Ammoniak und 50 *ccm* Wasser gelöst. Die zweite Form wurde zunächst eingeführt, um etwaige Störungen durch das Nitrat zu vermeiden, und mit ihr ist der größte Teil unserer Analysen ausgeführt worden. Später zeigte sich, daß mit der nitrathaltigen Lösung ebenso gute Resultate erhalten werden.

**Ausführung der Fällung.** In die Silberlösung wird eine etwa 0,3 g Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) entsprechende Menge des Hyposulfitpräparates unter gutem Umschwenken langsam eingestreut bzw. deren Lösung eingetroptft. Es entsteht sofort eine undurchsichtige Suspension. Das Gemisch wird mit etwa 3 g Ammoniumacetat versetzt, dann wird es für 3–5 Min. auf eine auf etwa 80° geheizte Platte gesetzt und an-

schließlich mehrfach durchgeschüttelt, bis man beginnende Zusammenballung des Niederschlages beobachtet. In diesem Stadium, etwa 10 Min. nach der Fällung, kann filtriert werden.

#### Verarbeitung des Niederschlages.

a) Zur Wägung: Die überstehende trübe Lösung wird durch einen Glasfiltertiegel der Porenweite 4 abgesaugt; der Niederschlag wird dann im Fällungsgefäß mit etwas konz. Ammoniak und heißem Wasser zweimal ausgewaschen, noch einmal nur mit Wasser gewaschen und schließlich in den Filtertiegel gebracht. Durch Trocknen bei 150–200° wird der Tiegel zur Gewichtskonstanz gebracht. 1 g Silber entspricht 0,8066 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bzw. 4,635 mMol  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ .

b) Zur Rhodanidtitration wird der Niederschlag wie üblich verarbeitet. Wenn er sich beim Übergießen mit siedender halbkonzentrierter Salpetersäure nicht rasch löst, sondern schwarze Flocken ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) zurückläßt, so ist die Analyse als mißglückt anzusehen, was bei zu langem Erwärmen vorkommen kann. 1 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung entspricht 0,05 mMol  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  bzw. 0,008705 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

c) Zur jodometrischen Titration: Die Fällung wird in einem Erlenmeyerkolben mit gut eingeschliffenem Stopfen erzeugt, die Trübe wird in einen Glasfiltertiegel der Porenweite 3 abfiltriert, dessen Boden mit drei Lagen passend zugeschnittenen Asbestpapiers bedeckt ist. (Man hat sich davon zu überzeugen, daß das Asbestpapier kein Jod verbraucht.) Hat das Papier die geeignete Dichte, so verlangsamt es die Filtration nur unerheblich, hält aber die feinen Teile des Niederschlages so zurück, daß der Boden des Tiegels sauber bleibt. Nach dem Auswaschen wird die Asbestschicht abgehoben und in den Kolben zurückgegeben. Der Niederschlag wird dann mit 10 ccm einer eingestellten 0,5 n-Jodlösung übergossen, die in 10 ccm 4 g Kaliumjodid enthält. Damit wird er etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf der Maschine geschüttelt. Das Schütteln kann beendet werden, wenn in der Lösung nur noch Asbestflocken, aber keine dichten Silberkörner mehr zu sehen sind. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt, wobei Silberjodid ausfällt. Das überschüssige Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der Umschlag zu der fast weißen Farbe der Silberjodidsuspension ist bei Stärkezusatz sehr deutlich zu erkennen. 1 ccm 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,05 mMol  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  bzw. 0,008705 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

#### Testanalysen.

I. Gravimetrische Hyposulfitbestimmung im Rahmen der Gesamtanalyse eines technischen Natriumhyposulfitproduktes.

Das untersuchte Präparat war schon etwa 1 Jahr alt und etwas zersetzt. Die Gesamtanalyse erstreckte sich über 3 Wochen. Die jodometrischen Bestimmungen wurden am Anfang und am Ende dieser Zeit

vorgenommen, die gravimetrische Hyposulfitbestimmung etwa in der Mitte. An indifferenten Verunreinigungen wurden gefunden:

Feuchtigkeit . . . . .	0,6%
Unlösliches . . . . .	0,3 „
Natriumchlorid . . . . .	3,9 „
Natriumcarbonat . . . . .	2,4 „
Natriumsulfat . . . . .	1,2 „
Insgesamt . . . . .	8,4%

Da qualitativ weiter keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten, sollten also 91,6% des Präparates aus Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) und Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) bestehen. Die Bestimmungen ergaben folgendes:

Gesamtjodverbrauch vor der Gesamtanalyse:

30,20, 30,32, 30,27; Mittel 30,26 mMol J je Gramm;

nach der Gesamtanalyse:

30,08, 30,22, 30,13; Mittel 30,14 mMol J je Gramm.

Formaldehyd-Sulfoxylat + Thiosulfat-Titration vor der Gesamtanalyse:

19,60, 19,78, 19,69; Mittel 19,69 mMol J je Gramm;

nach der Gesamtanalyse:

19,49, 19,62; Mittel 19,56 mMol J je Gramm.

Der Gehalt hat während der Analysenperiode so wenig abgenommen, daß man unbedenklich zur Berechnung die Gesamtmittelwerte

Gesamtjodverbrauch 30,20 mMol J je Gramm Substanz,

Formaldehyd-Sulfoxylat + Thiosulfat

19,62<sub>5</sub> mMol J je Gramm Substanz

benutzen kann.

Gravimetrische Hydrosulfitbestimmung: 1,0542, 1,0517; Mittel 1,0530 g Auswage, entsprechend 4,876 mMol  $\text{S}_2\text{O}_4''$  je Gramm Substanz. 99,82, 99,86% Silbergehalt nach der Bestimmung als AgCl.

Bezeichnet man die mMol/g Hydrosulfit mit x, Thiosulfat mit y, Sulfit bzw. Bisulfit mit z, so ist

$$\begin{aligned} 6x + y + 2z &= 30,20 \\ 4x + y &= 19,635 \\ x &= 4,876, \end{aligned}$$

woraus sich der Gehalt ergibt zu

4,876 mMol/g Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ),	entsprechend 84,9%
0,131 „ „ Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ),	„ 2,1 „
0,405 „ „ Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),	„ 5,1 „
bzw. Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ),	„ 4,1%
	Summe 92,1% 91,2%

Die bisher benutzten Bestimmungsmethoden ermöglichen keine Entscheidung darüber, wie sich das Sulfit auf saures und neutrales Salz aufteilt. Aus anderen Bestimmungen (Gesamt-Natriumgehalt, Gesamt-Schwefelgehalt) errechnet sich ein Gehalt von 0,328 mMol, entsprechend 3,4% Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) und 0,086 mMol, entsprechend 1,2% Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

## II. Reihenweise gravimetrische Hyposulfitbestimmung.

Das hier benutzte Präparat war ziemlich frisch. Die Analysen wurden von verschiedenen Mitarbeitern, teils mit nitrathaltiger, teils mit chloridhaltiger ammoniakalischer Silberlösung vorgenommen. Sie erstreckten sich über 8 Wochen; im folgenden sind sie in zeitlicher Reihenfolge aufgeführt:

1. Mitarbeiter A,	chloridhaltige Lösung	87,9—87,2%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
2. „	B, „ „	87,2—87,5 „	„
3. „	B, nitrathaltige	87,6—87,1 „	„
4. „	C, chloridhaltige	87,2—87,3 „	„
5. „	C, „	86,7—86,3 „	„
6. „	C, nitrathaltige	86,3	„

Bei allen Analysen war der Niederschlag hellgrau und ging beim Übergießen mit halbkonzentrierter siedender Salpetersäure sofort ohne schwarzen Rückstand in Lösung. Bei 1, 3 und 6 vorgenommene Prüfungen des Silbergehaltes ergaben 99,5—99,8%. Jodometrische Bestimmungen, die zwischen 1 und 2 und zwischen 5 und 6 vorgenommen wurden, ergaben im Mittel:

	1—2	5—6
Gesamtjodverbrauch . . . . .	30,75 mMol/g	30,11 mMol/g
Formaldehyd-Sulfoxylat + Thiosulfat . .	20,30 „	20,20 „
entsprechend:		
Natriumhyposulfit-Gehalt . . . . .	87,5%	86,5%
Natriumthiosulfat-Gehalt . . . . .	4,3 „	4,9 „
Natriumbisulfit-Gehalt . . . . .	1,5 „	— 0,1 „

Die Abnahme des Hyposulfitgehaltes in der Zeit der Analysen ist deutlich, die Unregelmäßigkeiten in der Gehaltsveränderung der Verunreinigungen liegen in den Fehlergrenzen. Nimmt man die Hyposulfitbestimmungen und die ersten Titrationsen als richtig an, häuft man also alle Fehler auf die beiden letzten Titrationsen, so würden der Disproportionierung oder Oxydation von 1% Hyposulfit ein Gesamtjodverbrauch von etwa 30,5 mMol/g und ein Formaldehyd-Lösungs-Jodverbrauch von 20,12 bis 20,15 mMol/g entsprechen.

## III. Titration des Niederschlages mit Rhodanid.

Die Bestimmungen wurden an einem ziemlich stark zersetzten Präparat vorgenommen.

Gravimetrische Hyposulfitbestimmungen:

67,2—67,4% Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

Titrationen mit Rhodanid:

77,12—77,26; Mittel 77,19 *ccm/g* 0,1 n-Lösung,

entsprechend 67,2% Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

Das Präparat verbrauchte 23,68 mMol J/g insgesamt, 15,52 mMol/g für die Lösung in Formaldehyd; daraus ergibt sich ein Gehalt von 1,1% Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 3,3% Natriumbisulfid ( $\text{NaHSO}_3$ ).

#### IV. Jodometrische Titration des Niederschlages.

Die Methodik wurde ausgearbeitet an Silber, das durch überschüssiges Hydroxylaminsulfat aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällt wurde. Unter diesen Bedingungen war unbedingt eine reine und quantitative Silberfällung zu erwarten. Gravimetrische Bestimmungen des Silbergehaltes der verwendeten Lösung mit Salzsäure einerseits, mit Hydroxylaminsulfat andererseits ergaben innerhalb 0,03% übereinstimmende Resultate. Jodometrische Bestimmungen nach der weiter oben mitgeteilten Vorschrift ergaben

99,89, 100,22, 99,82, 100,16, 100,16; Mittel 100,05%.

Die Schwankungen dürften hauptsächlich auf der Ungenauigkeit der Abmessung der 10 *ccm* 0,5 n-Jodlösung beruhen.

An Hyposulfit wurden die Bestimmungen mit demselben Hyposulfitpräparat wie bei II zur Zeit der gravimetrischen Bestimmungen 5 vorgenommen; sie ergaben

100,7, 99,0, 99,4, 99,7, 99,9; Mittel 99,7 *ccm/g* 0,1 n-Jodlösung, entsprechend 86,8% Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

#### V. Fehler durch die Vernachlässigung des Thiosulfatgehaltes.

Im folgenden ist aus unserem Material wahllos eine Reihe von Bestimmungen zusammengestellt, bei denen an verschiedenen Produkten gravimetrische Hyposulfitbestimmungen und Formaldehyd-Sulfoxylat-titrationen vorgenommen wurden; aus der Titration ist der Hyposulfitgehalt ohne Berücksichtigung des Thiosulfatgehaltes berechnet worden.

Titration %	Natriumhyposulfit	Silberfällung %	Natriumhyposulfit
	88,3		88,0
	88,1		87,1
	85,7		84,9
	80,7		80,0
	67,6		67,2

Die durch die Vernachlässigung des Thiosulfatgehaltes entstehenden Fehler sind nirgends sehr groß.

#### Zusammenfassung.

Die üblichen jodometrischen Methoden zur Hyposulfitanalyse wurden einer kritischen Prüfung unterzogen und mit Gesamtanalysen von Hypo-

sulfitpräparaten und Hyposulfitbestimmungen durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung kombiniert. Die Methodik der letzteren Bestimmung, in gravimetrischer und maßanalytischer Anwendungsform, wurde entwickelt.

Die Werte, die bei der Bestimmung des Gesamtjodverbrauches, bei der Titration der Formaldehydlösung und bei der Silberreduktion erhalten werden, sind zuverlässig. Allerdings beträgt die Fehlergrenze infolge der Zersetzlichkeit des Materials bei allen Bestimmungen erfahrungsgemäß 0,5%. Die Berechnung des Gehaltes an Verunreinigungen wird dadurch ziemlich ungenau.

Der Gehalt an Thiosulfat in Hyposulfitpräparaten ist im allgemeinen klein. Für praktische Zwecke wird man fast immer den Hyposulfitgehalt aus der jodometrischen Titration des Formaldehyd-Sulfoxylates unter Vernachlässigung des Thiosulfatgehaltes berechnen können.

---

## Äthylalkoholbestimmung nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption.

Von

**E. Schulek und P. Rózsa.**

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Staatl. Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 31. Juli 1939.]

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes von alkoholhaltigen Getränken, arzneilichen Tinkturen usw. erfolgt in der Regel in deren Destillaten auf physikalischem Weg mittels mühsam zusammengestellter Tabellen, d. h. durch Feststellung des spezifischen Gewichtes oder des Brechungsindex. Nur selten — besonders bei ganz niedrigen Alkoholgehalten — bedient man sich der chemischen Methoden der Alkoholbestimmung, und zwar auch in den Destillaten. Wenn beim Destillieren auch andere flüchtige Stoffe mit übergehen, was bei arzneilichen Zubereitungen (Campher-, Mentholspiritus usw.) besonders oft der Fall ist, so muß natürlich das Destillat irgendwie von den Fremdstoffen befreit werden, was in den meisten Fällen ein Ausschütteln mit ganz leichtem Petroläther und eine darauf folgende zweite Destillation<sup>1)</sup> notwendig macht. Auf Veranlassung von E. Schulek befaßte sich P. Menyhárt<sup>1)</sup> unlängst mit der Alkoholbestimmung der sogenannten Franzbranntweine auf physikalischem Weg. Nun haben wir uns die Aufgabe gestellt, das Problem der Alkoholbestimmung auf chemischem Weg möglichst einfach so zu lösen, daß das lästige Ausschütteln und Destillieren vermieden wird. Das Ziel konnte

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschrft. **113**, 240 (1938).